

Ringschlußreaktionen mit Triphenylphosphinalkylenen

von
Eckart Kranz
aus Dessau

1967



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533916_0005

Ringschlußreaktionen
mit
Triphenylphosphinalkylenen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Eckart Kranz
aus Dessau

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen - Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 24. 5. 1967

Dekan: Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H.J. Bestmann

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. O. Dann

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Hans Jürgen Bestmann, danke ich herzlich für das große Interesse an dieser Arbeit sowie für seine Bereitwilligkeit, mir zu jeder Zeit mit wertvollen Anregungen und Ratschlägen zur Seite zu stehen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von August 1965 bis März 1967 im Institut für Organische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg.

Dem Andenken an meinen Vater
gewidmet

Inhaltsverzeichnis

A. Einleitung	1
B. Intramolekulare Ringschlußreaktionen	2
1. Intramolekulare Wittig-Olefinierung	2
2. Intramolekulare Acylierung	3
3. Intramolekulare Alkylierung	4
C. Das neue Verfahren	
I. Umsetzung von Triphenylphosphin-methylen mit Bis-halogenverbindungen	8
1. Reaktionsmechanismus	8
2. Strukturbeweise	11
3. Konkurrenzreaktionen	13
4. Alicyclische Verbindungen	17
4.1. Monocyclische Vierringe	17
4.1.1. Benzyliden-cyclobutan	17
4.1.2. 2-Methyl-benzyliden-cyclobutan	19
4.2. Cyclopentanon und 2-Cyclopentyliden- cyclopentanon-1	21
4.3. Cyclohexanon und Benzyliden-cyclohexan	23
4.4. Cycloheptanon	26
5. Heterocyclische Verbindungen	28
5.1. Benzyliden-tetrahydropyran	28
5.2. Benzyliden-tetrahydrothiopyran	29
6. Benzyliden-spiro-[3,3,0]-heptan	33
7. Bicyclische Verbindungen	35
7.1. 3-Benzyliden-6,6-bisphenyl-(bicyclo- [3,1,0]-hexan)	35
7.2. 4-Benzyliden-bicyclo-[3,2,0]-heptan	40
7.3. 2-Benzyliden-bicyclo-[4,3,0]-nonan und 2-Benzyliden-bicyclo-[4,3,0]-nona-5-en	42
7.4. 7-Benzyliden-9-oxa-bicyclo-[3,3,1]-nonan	44

II. Umsetzung von Triphenylphosphin-äthylen mit un- Bishalogenverbindungen	47
8. Darstellung der 1-Methyl-cycloalkyl-triphe- nylphosphoniumbromide	47
9. Pyrolyse der substituierten Phosphonium- salze	48
10. Pyrolyse der substituierten Phosphonium- salze mit Natriumbenzoat	52
III. Eine neue Methode zur Darstellung des Cyclo- propyl-triphenylphosphoniumbromids	57
D. Experimenteller Teil	61
E. Zusammenfassung	96

A. Einleitung

Bisher bekannte Ringschlußreaktionen mit Triphenylphosphin-alkylenen sind die intramolekulare Wittig-Olefinierung sowie die intramolekulare Acylierung und Alkylierung, die sich jedoch nur auf wenige Synthesen von cyclischen Verbindungen beschränken.

Im Verlaufe dieser Arbeit wurde nun eine Ringschlußreaktion ausgearbeitet, deren Anwendungsbereich wesentlich größer ist als der der anderen angegebenen Verfahren.

Die Umsetzung von Triphenylphosphin-methylen mit bis-funktionellen Verbindungen gestattet neben monocyclischen auch hetero-, spiro- und bicyclische Ringsysteme darzustellen. Im Gegensatz zu den üblichen Ringschlußreaktionen kann über die phosphor-organischen Verbindungen leicht eine Carbonylgruppe bzw. eine exocyclische Doppelbindung in den Ring eingeführt werden. Somit könnte diese Reaktion für die Darstellung von Naturstoffen, zum Beispiel Steroiden und Zuckern, von Interesse sein.

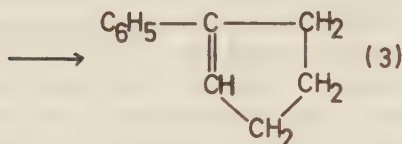
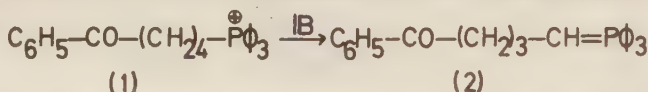
Bei Variation der Ylidkomponente werden in 1-Stellung substituierte Phosphoniumsalze erhalten, die beim trockenen Erhitzen im Kugelrohr 1-substituierte cyclische Bromide liefern, während die Pyrolyse mit Natriumbenzoat unter β -Eliminierung zu substituierten cyclischen Olefinen führt. Ein Sonderfall ist die Pyrolyse des 1-Methyl-cyclobutyl-triphenylphosphoniumbromids, bei der nicht die Cycloolefine, sondern deren Isomerisierungsprodukte entstehen.

Die Untersuchung der Endprodukte jener Reaktion, die zum Dreiring führen sollte, ergab eine neue Methode zur Darstellung des Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromids.

B. Intramolekulare Ringschlußreaktionen.

1. Intramolekulare Wittig-Olefinierung.

T.J. Bieber und E.H. Eismann ¹⁾ fanden in der Umsetzung von Ketophosphoniumsalzen (1) mit Natriumäthylat, bei der Phosphinalkylene (2) als Zwischenstufen gebildet werden, eine Methode zur Darstellung substituierter Cycloolefine (3).



Die Ausbeute an Cycloolefin (3) beträgt 24% bzw. bei Verwendung von Butyllithium als Base nur 1%.

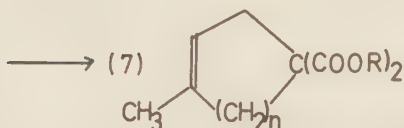
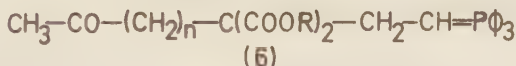
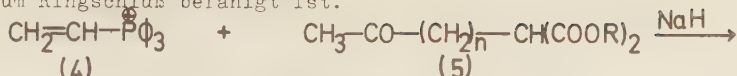
Diese Methode erlaubt jedoch gegenüber den herkömmlichen die spezifische Einführung der Doppelbindung, ohne daß Isomere gebildet werden.

Ein Spezialfall der intramolekularen Wittig-Olefinierung ist die von E.E. Schweizer und G.J. O'Neill ²⁾ gefundene Umsetzung von Vinyl-triphenylphosphoniumsalz (4) mit Ketodicarbonsäuren (5) in Gegenwart von Natriumhydrid in absolutem Äther. Zunächst findet eine Michael-Addition des Vinylphosphoniumsalzes (4) an den substituierten Malonester (5) statt. Dabei entsteht ein Phosphinalkylen (6), welches

1) T.J. Bieber und E.H. Eismann, J. org. Chem. 27, 678 (1962).

2) E.E. Schweizer und G.J. O'Neill, J. org. Chem. 30, 2032 (1965).

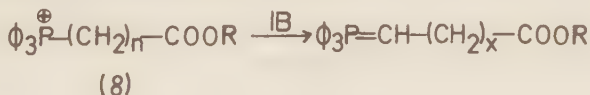
zum Ringschluß befähigt ist.



Diese Reaktion konnte in guten Ausbeuten mit $n=1,2$ und 3 durchgeführt werden und bietet damit eine Möglichkeit zur Darstellung von substituierten Cyclopenten-, Cyclohexen- und Cycloheptendicarbonsäureestern (7).

2. Intramolekulare Acylierung.

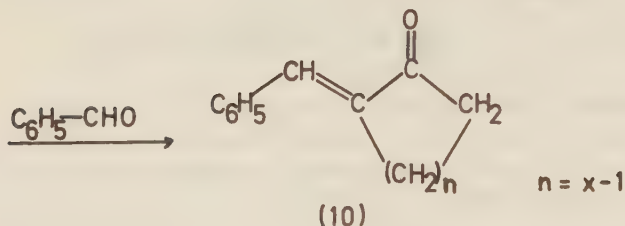
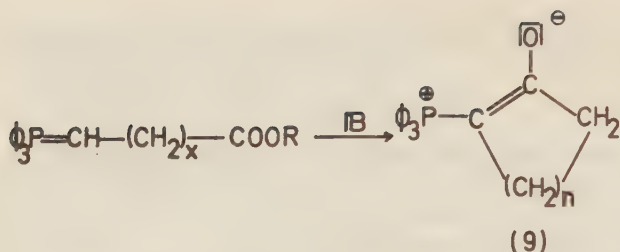
Zur gleichen Zeit fanden ein amerikanischer ³⁾ sowie ein sowjetischer Arbeitskreis ⁴⁾, daß die aus Carboäthoxyphosphoniumsalzen (8) mit Natriumäthylat gebildeten Ylide eine intramolekulare C-Acylierung erfahren.



$$x = n-1$$

3) H.O. House und H. Babad, J. org. Chem. 28, 90 (1963).

4) L.D. Bergelson, V.A. Vaver, L.J. Barsukov und M.M. Shemyakin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk (1963) (6), 1134.



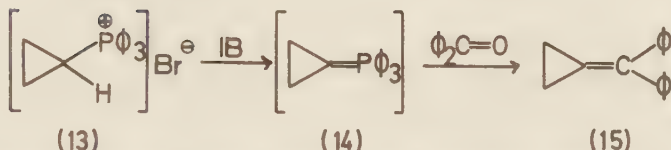
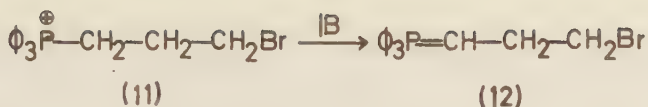
Dabei entsteht ein stabiles α -Ketocycloalkyldenphosphoran (9), das mit einem Aldehyd in einer Wittig-Reaktion ein cyclisches Keton (10) bildet, welches in α -Stellung eine exocyclische Doppelbindung enthält. Jedoch blieb auch hier die Reaktion auf die Bildung des fünf-, sechs- bzw. siebengliedrigen Ringes beschränkt.

3. Intramolekulare Alkylierung.

1,3-Dibrompropan gibt beim Kochen mit Triphenylphosphin in Benzol das monoquartäre β -Brom-propyl-triphenylphosphoniumbromid (11). Dieses bildet mit Natriumhydrid in Äthanol das β -Brom-triphenylphosphinpropylen (12), welches nach K. Sisido und K. Utimoto ⁵⁾ das bisher nur auf anderem Weg ⁶⁾ zugängliche Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid (13) liefert.

5) K. Sisido und K. Utimoto, Tetrahedron Letters No. 28 p.p., 3267 (1966).

6) H. Hartung, Dissertation München (1964).



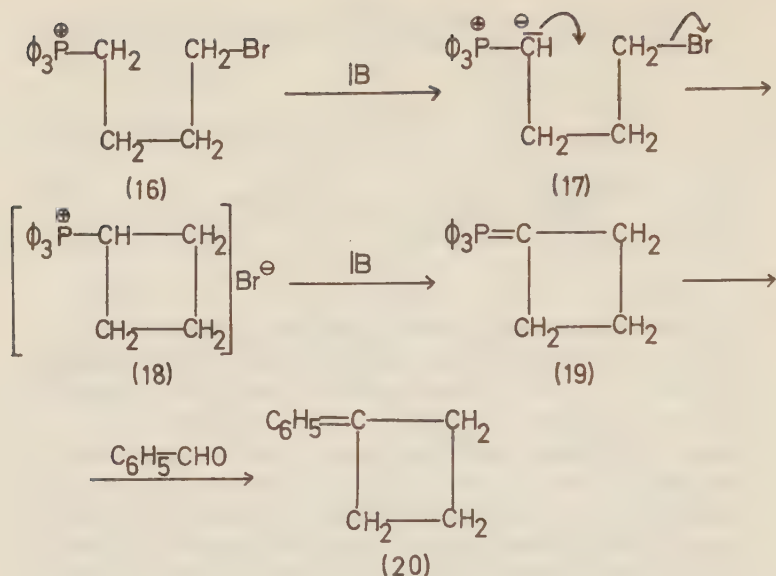
Ein weiteres Mol Base entreißt dem Phosphoniumsalz (13) das α -Proton unter Bildung des Cyclopropyltriphenylphosphorans (14), das mit Benzophenon in 75%-iger Ausbeute zum Diphenylmethylen cyclopropan (15) reagiert.

Lange bevor diese Umsetzung bekannt war, nämlich schon 1957, vermutete Mondon ⁷⁾, daß sich das δ -Brom-triphenylphosphinbutylen (17), das beim Einwirken von einem Mol Phenyllithium auf das entsprechende Phosphoniumsalz (16) entsteht, durch intramolekulare C-Alkylierung in das Cyclobutyl-triphenylphosphoniumbromid (18) umlagert. Der Beweis konnte durch Umsetzung mit einem weiteren Mol Phenyllithium erbracht werden ^{8,9)}. Dabei bildet sich das tiefrote Triphenylphosphin-cyclobutyliden (19), das mit Benzaldehyd zu Benzyliden-cyclobutan (20) und Triphenylphosphinoxid reagiert.

7) A. Mondon, Liebigs Ann. Chem. 603, 115 (1957).

8) H. Häberlein, Dissertation München (1964).

9) K.V. Scherer, Jr., R.S. Lunt, J. org. Chem. 30, 3215 (1965).



Nachdem bewiesen war, daß sich Phosphinalkylene durch intramolekulare C-Alkylierung unter Bildung cyclischer Phosphoniumsalze stabilisieren können, wurde versucht, diese Reaktion auf längerkettige Phosphinalkylene $\text{Br}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ auszudehnen.

Die Versuche scheiterten jedoch bereits an der Darstellung monoquartärer Phosphoniumsalze der allgemeinen Struktur $[\text{Br}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^-$ mit $n > 3$. Während bei der Umsetzung von 1,3-Dibrompropan bzw. 1,4-Dibrombutan mit Triphenylphosphin in Benzol nur das monoquartäre Phosphoniumsalz erhalten wird ¹⁰⁾, entstehen bei der Reaktion

10) K. Friedrich und H.G. Henning, Chem. Ber. 92, 2756 (1959).

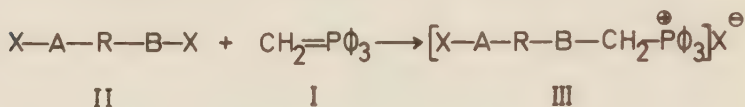
höherer ω, ω' -Dihalogenalkane unter gleichen Bedingungen Gemische mono- und diquartärer Salze, wobei mit steigender Kettenlänge die diquartären Salze überwiegen bzw. ausschließlich gebildet werden ⁸⁾.

C. Das neue Verfahren.

I. Umsetzung von Triphenylphosphin-methylen mit Bis-halogenverbindungen.

1. Reaktionsmechanismus.

In der Umsetzung von Triphenylphosphin-methylen I mit ω, ω' -Dihalogenverbindungen II wurde nun ein Weg gefunden, bei dem die monoquartären Phosphoniumsalze als Zwischenprodukte entstehen. Im Versuch läßt man ein Mol Bis-halogenid zu einer Lösung von zwei Mol Ylid zutropfen. Dabei bildet sich zunächst aus einem Mol Ylid I und der bis-funktionellen Halogenverbindung II ein neues, um ein Kohlenstoffatom reicheres, Phosphoniumsalz III.

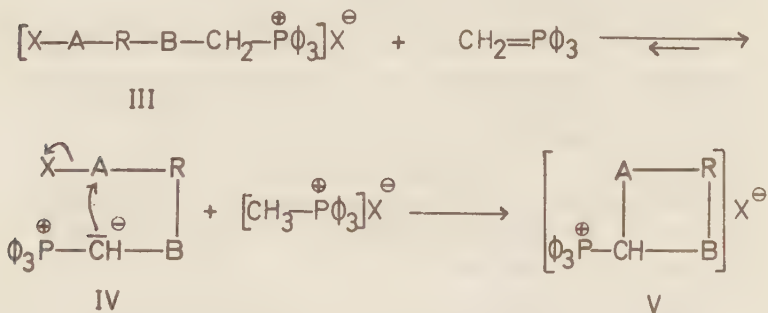


Da man Phosphoniumsalze als Brönsted-Säuren und die Phosphinalkylene als korrespondierende Basen auffassen kann, bewies H.J. Bestmann ¹¹⁾, daß es zwischen diesen zur Ausbildung eines Gleichgewichtes kommt. Die Lage des Gleichgewichtes wird durch die am α -Kohlenstoffatom befindlichen Reste bestimmt. Elektronenanziehende Gruppen erhöhen die Acidität des Phosphoniumsalzes und schwächen die Basizität des Phosphinalkylens als korrespondierende Base. Die elektronenanziehende Wirkung kann sowohl durch induktive als auch durch mesomere Effekte hervorgerufen werden. Ist die Basizität der Phosphinalkylene bzw. der Säurecharakter der korrespondierenden Phosphoniumsalze sehr verschieden, so

11) H.J. Bestmann, Chem. Ber. 95, 58 (1962).

wird sich das Gleichgewicht immer in die Richtung der Bildung des am schwächsten basischen Phosphinalkylens und des am wenigsten sauren Phosphoniumsalzes verschieben.

Das bei der Reaktion gebildete Phosphoniumsalz III steht demnach mit dem überschüssigen Triphenylphosphin-methylen I sowie dem Methyl-triphenylphosphoniumbromid und dem Phosphinalkylen IV in einem Gleichgewicht, das fast ganz auf der Seite des schwächer basischen Ylids I liegt.



Das im Gleichgewicht gebildete Phosphinalkylen IV geht nun unter nucleophiler Substitution eine intramolekulare C-Alkylierung zum cyclischen Phosphoniumsalz V ein. In dem Maße, wie dieses ausfällt, wird das Umylidierungsgleichgewicht nach rechts verschoben und damit die Reaktion in Richtung der Bildung des cyclischen Salzes V verlagert.

Da auch bei der Umsetzung von einem Mol Bis-halogenid II mit nur einem Mol Ylid I die Bildung des cyclischen Phosphoniumsalzes V erfolgt, kann geschlossen werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des intramolekularen Ringschlusses größer ist als die des nucleophilen Angriffs des Ylids I auf die zweite C-X-Gruppierung.

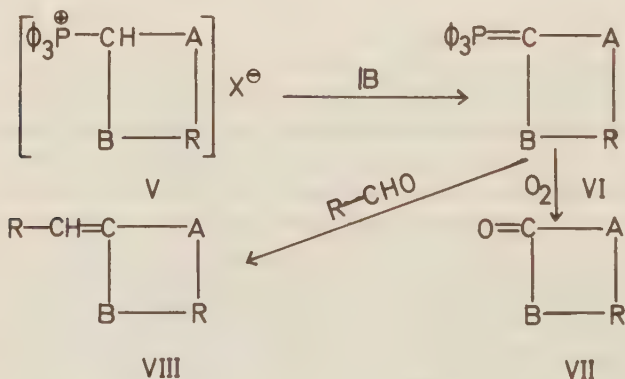
Wenn R eine Alkyl- oder Cycloalkylgruppe bzw. ein Heteroatom und A,B gleich $-\text{CH}_2-$ ist, so gelangt man zu cyclischen,

bicyclischen bzw. heterocyclischen Phosphoniumsalzen. Steht jedoch für A oder B ein tertiäres Kohlenstoffatom, so bilden sich in 2-Stellung am Ring substituierte Phosphoniumsalze, während die Variation der Ylidkomponente eine Substitution in 1-Stellung ergibt.

X kann für diese Reaktion sowohl Cl, Br, J oder der Tosylrest sein. In letzterem Falle gelangt man zu Phosphoniumsulfonaten, die bisher nur durch Umsetzung von Triphenylphosphin mit Tosylaten zugänglich waren ¹²⁾.

Aus den cyclischen Phosphoniumsalzen V lassen sich mit einer Base z.B. Natriumamid in flüssigem Ammoniak, Phenyllithium oder Natriumhydrid die entsprechenden Phosphinalkylene VI darstellen.

Die Abspaltung des Triphenylphosphinrestes erfolgt durch Autoxidation ¹³⁾ oder Wittig-Reaktion von VI, wobei cyclische Ketone VII oder Ringsysteme mit exocyclischer Doppelbindung VIII gebildet werden.



12) D. Klamann und P. Weyerstahl, Chem. Ber. 97, 2534 (1964).

13) H.J. Bestmann, H. Häberlein und O. Kratzer, Angew. Chem. 76, 226 (1964).

Die Ringbildung nach der neuen Methode war vorauszusehen, nachdem H.J. Bestmann und H. Schulz ¹⁴⁾ gezeigt hatten, daß bei der Umsetzung von Phosphinalkylenen mit Alkylhalogeniden Bis-Alkylierungen stattfinden können. Ganz unabhängig davon postulierte auch Zbiral ¹⁵⁾ die Möglichkeit einer Ringschlußreaktion.

2. Strukturbeweise.

Als Beweise für den vorgeschlagenen Mechanismus können aufgeführt werden:

- a. Instabile Phosphinalkylene sind in organischen Lösungsmitteln meist tiefrot gefärbt. Eine Ausnahme bildet das zur Umsetzung verwendete Triphenylphosphin-methylen, das je nach der Konzentration und dem Lösungsmittel eine gelbe bis gelbbraune Farbe aufweist. Diese verschwindet jedoch bei der Reaktion und geht in die orange bis tiefrote Farbe des als Zwischenprodukt gebildeten Phosphinalkylens IV über, so daß sich anhand der Farbänderung die in dem Reaktionsmechanismus postulierte Umylidierung beweisen läßt.
- b. Gleichzeitig wird Methyl-triphenylphosphoniumbromid gebildet, das sich infolge seiner guten Löslichkeit in Wasser wesentlich von dem cyclischen Phosphoniumsalz V unterscheidet und somit von diesem durch Umkristallisieren abgetrennt und identifiziert werden kann.
- c. Den nächsten Reaktionsschritt, die Verlagerung des Gleichgewichtes durch Ausfallen des Phosphoniumsalzes V, kann man bei glatter Reaktion an der Farbaufhellung des im Umylidierungsgleichgewicht gebildeten Ylids IV verfolgen. Aus dem als Endprodukt erhaltenen Salzgemisch wird durch Umkristallisieren aus Wasser das

14) H.J. Bestmann und H. Schulz, Chem. Ber. 95, 2921 (1962).

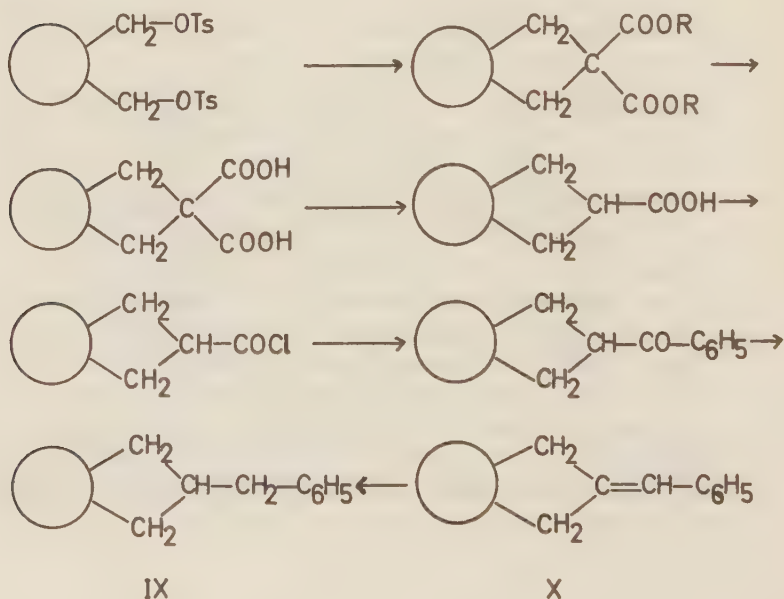
15) E. Zbiral, Mh. Chem. 95, 1773 (1964).

schwerer lösliche cyclische Phosphoniumsalz V rein erhalten und durch C-H-Analyse bestimmt.

Die Verseifung von V in wässrigem Alkali führt zu den entsprechenden Cycloalkyl-diphenylphosphinoxiden, die durch ihren Mischschmelzpunkt sowie die quantitative Analyse nachgewiesen werden konnten.

- d. Die bei der Autoxidation bzw. Wittig-Reaktion der Ylide VI entstehenden Reaktionsprodukte von monocyclischen Phosphoniumsalzen ließen sich leicht anhand der 2,4-Dinitrophenylhydrazone sowie der UV- und IR-Spektren identifizieren.

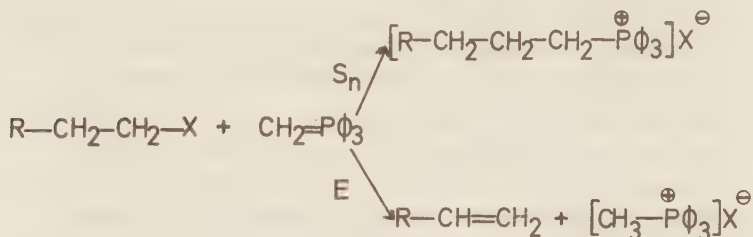
Der Strukturbeweis der Umsetzungsprodukte von bicyclischen Phosphinalkylenen war erheblich schwieriger. Hierzu wurden die bei der Wittig-Reaktion gebildeten Verbindungen mit exocyclischer Doppelbindung hydriert und die Hydrierungsprodukte auf folgendem Weg dargestellt:



Ein Vergleich der IR- bzw. NMR-Spektren des auf beiden Wegen dargestellten Kohlenwasserstoffs IX bestätigte die Struktur des durch Wittig-Reaktion gebildeten Olefins X.

3. Konkurrenzreaktionen.

Konkurrenzreaktionen können bei sämtlichen Teilschritten der Reaktion auftreten, sowohl beim primären intermolekularen nucleophilen Angriff des Ylid-Kohlenstoffs auf das Halogenid als auch bei der Ringschlußreaktion selbst. Im ersteren Falle handelt es sich um die Konkurrenz zwischen Substitution und Eliminierung.



Obwohl nicht bekannt ist, nach welcher Reaktionsordnung der Angriff eines Ylid-Kohlenstoffs auf das Halogenid stattfindet, läßt sich doch allgemein folgendes aussagen:

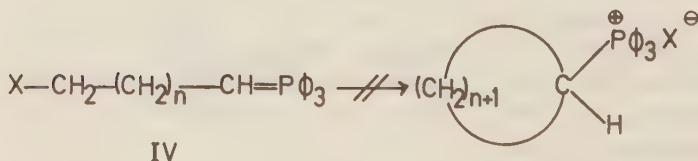
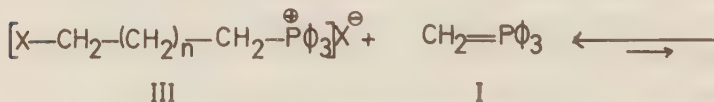
Handelt es sich um eine monomolekulare Reaktion, so ist die Erniedrigung der sterischen Spannung bei der Bildung des Carboniumions als Zwischenprodukt um so größer, je stärker die Gruppenhäufung in einem Halogenid ist. Diese Spannung wird durch den Angriff eines Nucleophils wieder hergestellt, nicht dagegen durch den höchstens zu weiterer Spannungsminderung führenden Austritt eines Protons unter Bildung eines Olefins.

Läuft die Reaktion jedoch bimolekular ab, dann ist die Eliminierung ebenfalls auf Kosten der Substitution durch steigende Alkylsubstitution begünstigt. Diese behindert nämlich die zur Substitution führende S_N2 -Reaktion durch starke Gruppenhäufung im Übergangszustand, während sie die Bildung des Olefins bei der E_2 -Reaktion durch Stabilisierung des anderen Übergangszustandes infolge Hyperkonjugation fördert.

Unabhängig von der Basizität des Ylid-Kohlenstoffs sollten also sekundäre und tertiäre Halogenide leichter Eliminierungs- als Substitutionsreaktionen eingehen.

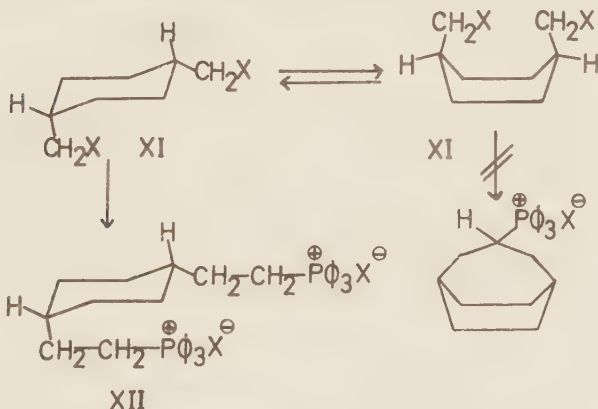
Tatsächlich wurde auch gefunden, daß bei der Umsetzung von Triphenylphosphin-methylen mit sekundären Halogeniden (2,4-Dibrompentan und dem Ditosylat des cis-Chinits) eine Eliminierung stattgefunden haben muß, da nur Methyl-triphenylphosphoniumbromid nachgewiesen werden konnte.

Im zweiten Teilschritt der Reaktion kann Konkurrenz zwischen dem intramolekularen Ringschluß des Ylids IV und dem intermolekularen Angriff des zweiten Mols Triphenylphosphin-methylen auftreten. Die Gründe hierfür liegen in der Kettenlänge bzw. der Konformation des Phosphoniumsalzes III.



Ist in III z.B. $n=6$, so bildet sich kein Achtring aus, da die Ringbildungstendenz hier eines ihrer Minima durchläuft. Infolgedessen setzt sich auch die Umylidierungsreaktion nicht durch, weil das im Gleichgewicht befindliche Ylid IV nicht aus diesem entfernt werden kann. Vielmehr greift jetzt das zweite Mol Triphenylphosphin-methylen intermolekular an der Kohlenstoff-Halogengruppierung unter Bildung des Bis-Phosphoniumsalzes $[(C_6H_5)_3P^+-CH_2-(CH_2)_6-CH_2-P^+(C_6H_5)_3] 2X^-$ an.

Die Konformation des Bis-halogenids spielt eine Rolle bei der Umsetzung von cis-1,4-Bis-(brommethyl)-cyclohexan XI mit Triphenylphosphin-methylen.



Verbindung XI liegt in der energetisch günstigeren Sesselform vor. Der Ringschluß zum Bicyclo-[3,2,2]-nonanderivat kann aber nur aus der Wannenform erfolgen. Die Umklappenergie in diese energetisch ungünstigere Lage wird offensichtlich bei der Umsetzung nicht aufgebracht, so daß die Reaktion zum zweifachen intermolekularen Angriff des Triphenylphosphin-methylens unter Bildung des Bis-Phosphoniumsalzes XII ausweicht.

Im folgenden Teil der Arbeit wird ein Überblick über die Möglichkeiten, die die neue Methode bietet, sowie über die bisher durchgeführten Reaktionen gegeben.

4. Alicyclische Verbindungen.

4.1. Monocyclische Vierringe.

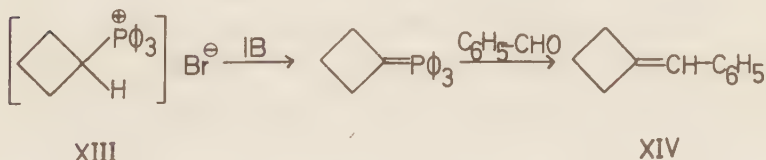
4.1.1. Benzyliden-cyclobutan.

Setzt man 1,3-Dibrompropan und Triphenylphosphin-methylen in absolutem Tetrahydrofuran um, so bildet sich nach vier Stunden das Cyclobutyl-triphenylphosphoniumbromid XIII neben dem Methylsalz (MS). Die Ausbeute an Salzgemisch beträgt 84% der Theorie.



Durch Umkristallisieren aus wenig Wasser erhält man das reine Cyclobutyl-triphenylphosphoniumbromid mit einem Schmelzpunkt von 264-266° C.

Zur Abspaltung des Triphenylphosphinrestes wird mit Butyllithium das Cyclobutyl-triphenylphosphoran gebildet und mit Benzaldehyd zum Benzyliden-cyclobutan XIV umgesetzt.



Dieses hat die gleichen Eigenschaften wie die von H.J. Bestmann und H. Häberlein ⁸⁾ dargestellte Verbindung. Das Protonenresonanzspektrum zeigt vier Signale. Die aromatischen Protonen erscheinen bei 2,74 τ und die Vierringprotonen bei 8 τ (2H) bzw. 7,1 τ (4H) als Multiplett. Das

olefinische Proton sollte in Verbindungen mit folgender Gruppierung Ar-CH=C bei τ -Werten von 4,6-4,72 liegen. Es ist jedoch infolge der exocyclischen Lage der Doppelbindung zu niederem Feld verschoben und erscheint im Benzyliiden-cyclobutan bei 3,88 τ als Quintett.

Die Aufspaltung kommt durch die in Allylstellung befindlichen vier Protonen zustande. Die Kopplungskonstante für die Allylkopplung beträgt 2,2 Hz.

Die hier beobachtete Allylaufspaltung findet sich in allen monocyclischen Verbindungen, bei denen sich die Benzyliidengruppierung an einem ebenen Ring befindet. Analog hierzu ist auch die Exomethylengruppe im Methylen-cyclobutan und -cyclopentan zum Quintett aufgespalten (keine Allylkopplung dagegen im Methylen-cyclohexan) ¹⁶⁾.

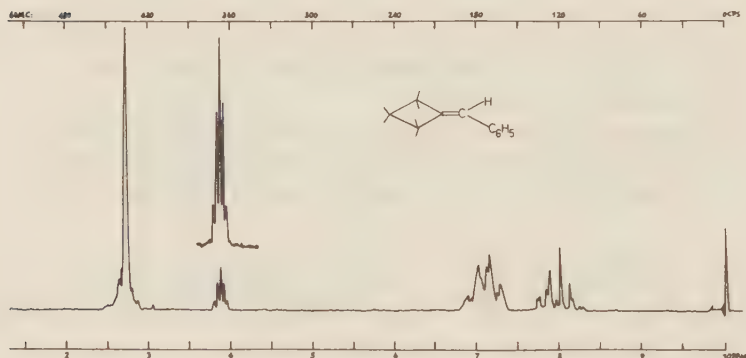


Abb. 1: H^1 -NMR-Spektrum von Benzyliiden-cyclobutan

Das UV-Spektrum zeigt für die konjugierte Doppelbindung eine Absorption mit einem Maximum bei 257 $\text{m}\mu$.

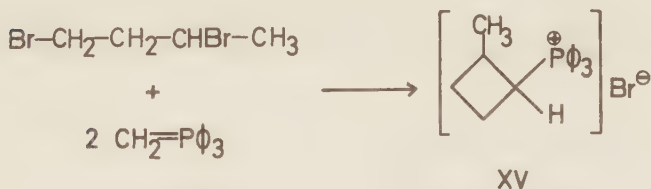
16) NMR-Spectra Catalog, Varian associates (1962), No. 109, 132 und 180.

Diese Bandenlage entspricht ungefähr der, die sich nach der von Fieser aufgestellten empirischen Beziehung ¹⁷⁾ errechnet.

Als Strukturbeweis wurde eine Osmiumtetroxid-Natriumperjodat-Spaltung des Wittig-Produktes durchgeführt und die 2,4-Dinitrophenylhydrazone der erhaltenen Spaltprodukte dünn-schichtchromatographisch mit den auf anderem Weg hergestellten Verbindungen identifiziert.

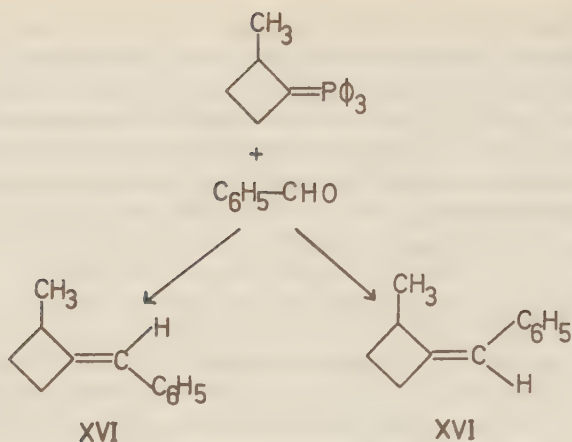
4.1.2. 2-Methyl-benzyliden-cyclobutan.

Analog wie das 1,3-Dibrompropan reagiert die methylsubstituierte Verbindung - das 1,3-Dibrombutan. Anstelle des unsubstituierten Vierringes erhält man jetzt jedoch das substituierte cyclische Phosphoniumsalz XV,



dessen Ylid mit Benzaldehyd ein Gemisch zweier cis-trans-isomerer 2-methylsubstituierter Benzyliden-cyclobutane XVI ergibt.

17) L. Fieser, J. org. Chem. 15, 930 (1950).



Das cis-trans-Verhältnis beträgt nach dem NMR-Spektrum 1:2, wobei die Methylprotonen der cis-Form um 3 Hz nach höherem Feld verschoben sind.

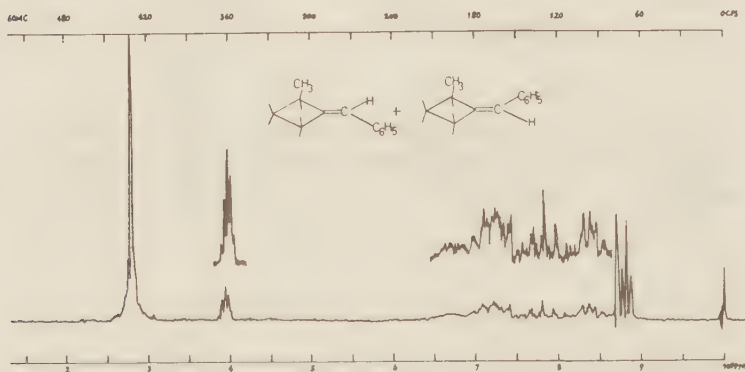


Abb.2: H^1 -NMR-Spektrum des 2-Methyl-benzyliden-cyclobutan

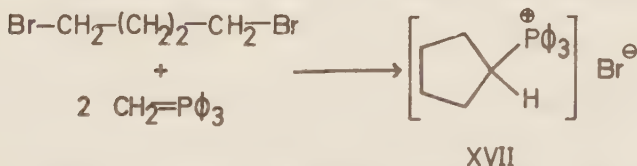
Die Isomerenzuordnung konnte mit einer Verbindung, die eine ähnliche Gruppierung enthält, nämlich dem Propenylbenzol ¹⁸⁾, durchgeführt werden. In diesem sind die Methylprotonen der cis-Form ebenfalls nach höheren Feldstärken verschoben.

Infolge des zur Methylgruppe α -ständigen Protons ist diese in ein Dublett aufgespalten. Die Kopplungskonstante entspricht der hierfür üblichen mit 7,2 Hz.

Die cis-trans-Isomerie des Wittig-Produktes XVI macht sich auch im UV-Spektrum bemerkbar. Man erhält jetzt zwei Absorptionsmaxima bei 253 m μ und 258,5 m μ .

4.2. Cyclopentanon und 2-Cyclopentyliden-cyclopentanon-1.

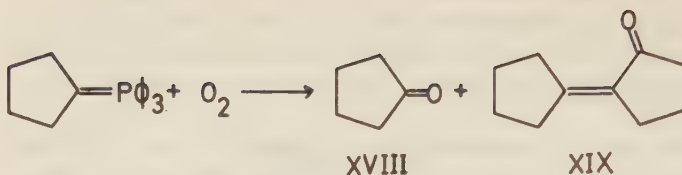
1,4-Dibrombutan wird in absolutem Tetrahydrofuran mit Triphenylphosphinmethylen umgesetzt. Unter Farbänderung und langsamer Entfärbung bildet sich in sechsstündiger Reaktion das Cyclopentyl-triphenylphosphoniumbromid XVII.



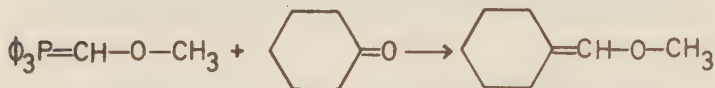
Das als Nebenprodukt anfallende Methylsalz kann durch Umkristallisieren aus Wasser abgetrennt werden. Reines, in Wasser schwer lösliches, cyclisches Phosphoniumsalz XVII wurde in 88%-iger Ausbeute erhalten.

Bei der Autoxidation des mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak gebildeten Triphenylphosphin-cyclopentylens wurde Cyclopentanon XVIII und 2-Cyclopentyliden-cyclopentanon-1 XIX nachgewiesen.

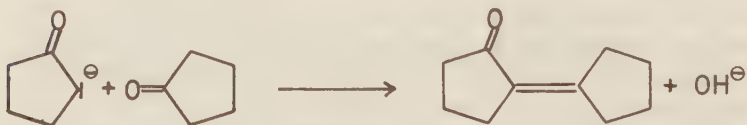
¹⁸⁾ Pople, Schneider, Bernstein; High-resolution Nuclear Magnetic Resonance 1959, S.238.



Das 2-Cyclopentyliden-cyclopentanon-1 XIX kann nur durch eine Aldol-Addition entstanden sein, bei der das Ylid selbst als basisches Kondensationsmittel wirkt, analog einer von G. Wittig und Mitarbeitern beschriebenen Reaktion ¹⁹⁾. Diese Autoren fanden bei der Umsetzung von Cyclohexanon mit Triphenylphosphin-methoxymethylen das Olefinierungsprodukt Methoxymethylen-cyclohexan.

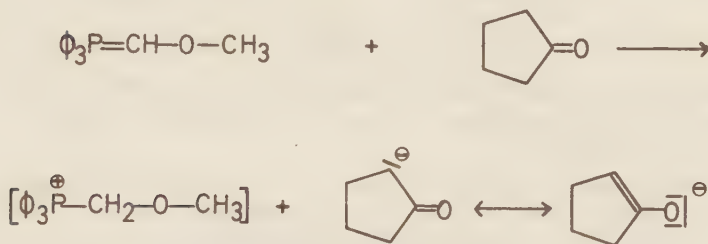


Das Verfahren versagte jedoch bei der Darstellung des Methoxymethylen-cyclopentans, da sich hier Cyclopentanon zum 2-Cyclopentyliden-cyclopentanon-1 kondensierte.



¹⁹⁾ G. Wittig, W. Böll und K.-H. Krück, Chem. Ber. 95, 2515 (1962).

Bei der Umsetzung des Triphenylphosphin-methoxymethylens mit dem in Äther gelösten Keton fungiert das Ylid als Protonenacceptor und geht in das zugehörige Phosphoniumsalz über.



Das gleichzeitig gebildete Anion kondensiert sich mit Cyclopentanon rasch zum Aldol-Produkt, während die träger reagierenden Carbanionen der höheren homologen Ketone diese Kondensationsreaktion nicht geben.

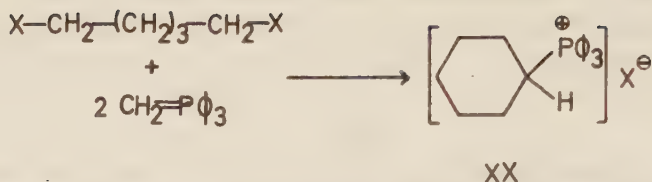
K. Kunze fand schon 1926, daß die Selbstkondensation der cyclischen Ketone mit sinkender Ringgliederzahl zunimmt ²⁰⁾. Neben Wittig fanden auch M.F. Ansell und D.A. Thomas, daß Ylide als Kondensationsmittel eine Aldol-Addition auslösen können ²¹⁾.

4.3. Cyclohexanon und Benzyliden-cyclohexan.

Beim langsamen Zutropfen von 1,5-Dihalogenpentan zu einer auf 50° C erwärmten Lösung von Triphenylphosphin-methylen in absolutem Tetrahydrofuran bildet sich das Cyclohexyl-triphenylphosphoniumsalz XX.

20) K. Kunze, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2085 (1926).

21) M.F. Ansell und D.A. Thomas, J. chem. Soc. (1961), 539.



Da der Sechsring besonders leicht entsteht, wurde an diesem Beispiel untersucht, welche C-X-Gruppierungen eingesetzt werden können.

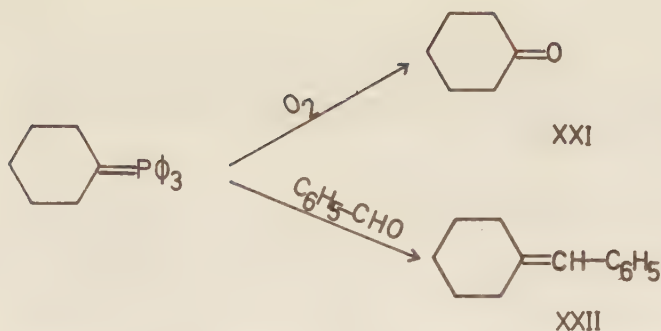
X kann sowohl Halogenid (Cl, Br, J) als auch Tosylat sein.

Tabelle 1. Cyclohexyl-triphenylphosphoniumsalze XX aus Triphenylphosphin-methylen und 1,5-Dihalogenpentan sowie dem Ditosylat des 1,5-Pentandiols

Eingesetztes 1,5-Bis-pentan	Reaktions- dauer in Std.	% Ausb. an Salz XX ^{a)}
1,5-Dichlorpentan	24	65
1,5-Dibrompentan	7	93
1,5-Dijodpentan	1	67
Ditosylat des 1,5-Pentandiols	10	83

a) Die Ausbeuten beziehen sich auf das bei der Reaktion entstandene Salzgemisch (XX und Methyl-phosphoniumsalz).

Mit Natriumamid, Natriumhydrid oder Butyllithium als Base wurde das Triphenylphosphin-cyclohexylen hergestellt, das bei der Autoxidation Cyclohexanon XXI und bei der Wittig-Reaktion mit Benzaldehyd Benzyliden-cyclohexan XXII ergab.



Das Wittig- Produkt XXII ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 124-126°/17 mm siedet. Die Ausbeuten schwanken mit dem Anion des verwendeten Phosphoniumsalzes wie Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2. Benzyliden-cyclohexan XXII aus Cyclohexyl-triphenylphosphoniumsalzen XX mit verschiedenen Anionen

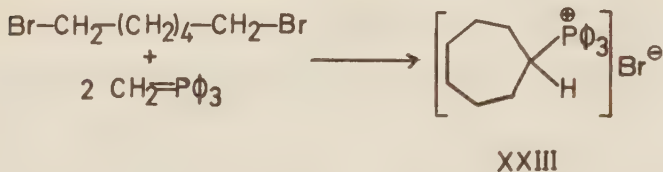
Eingesetztes Cyclohexyl-triphenylphosphonium-	% Ausbeute an Benzyliden-cyclohexan XXII
- chlorid	50
- bromid	67
- jodid	50
- p-toluolsulfonat	89

Bemerkenswert ist die hohe Ausbeute wenn das Cyclohexyl-triphenylphosphonium-p-toluol-sulfonat zur Ylidbildung eingesetzt wird. Eventuell sind noch Spuren von p-Toluol-sulfonsäure vorhanden, welche die Wittig-Reaktion katalysieren, ähnlich der von Ch. Rüchardt, S. Eichler und P. Panse gefundenen Erhöhung der Olefinausbeute bei Katalyse mit Benzoesäure ²²⁾.

22) Ch. Rüchardt, S. Eichler und P. Panse, Angew. Chem. 75, 858 (1963).

4.4 Cycloheptanon.

Die Umsetzung von 1,6-Dibromhexan mit Triphenylphosphin-methylen liefert in eindeutiger Reaktion das Cycloheptylphosphoniumsalz XXIII.



Allerdings kann hier nicht in absolutem Tetrahydrofuran gearbeitet werden, da das als Zwischenstufe gebildete Ylid $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5\text{-CH}_2\text{-Br}$ nicht löslich ist und aus dem Reaktionsgemisch ausfällt. Wird jedoch Benzol als Lösungsmittel verwendet, so findet auch hier Ringschluß durch intramolekulare C-Alkylierung statt. Man erhält das cyclische Phosphoniumsalz XXIII in 56,8%-iger Ausbeute.

Durch Autoxidation des Triphenylphosphin-cycloheptylens wird das cyclische Keton XXIV gebildet, das durch sein 2,4-Dinitrophenylhydrazon identifiziert werden kann.

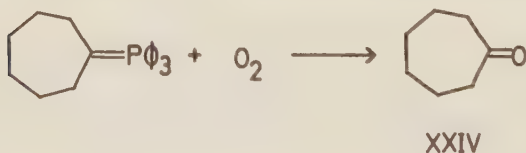


Tabelle 3. Übersicht über die bisher dargestellten Derivate
monocyclischer Ringe

Eingesetzte Bis- halogenverbind.	% Ausbeute an Phosph.salz ^{a)}		% Ausbeute an Benzyliden- cycloalkan		% Ausbeu- te an Cyc- loalkanon
1,3-Dibrompropan	XIII	84	XIV	60,5	--
1,3-Dibrombutan	XV	73,6	XVI	46	--
1,4-Dibrombutan	XVII	91,5	--		XVIII 12,6 ^{b)}
1,5-Dibrompentan	XX	93	XXII	67	XXI 71,8 ^{b)}
1,6-Dibromhexan	XXIII	89	--		XXIV 61,4

a) Die Ausbeuten beziehen sich auf das bei der Reaktion entstandene Salzgemisch.

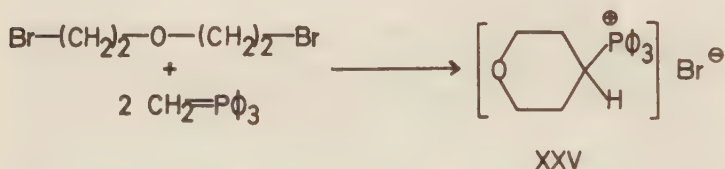
b) Die Ausbeute bezieht sich auf das 2,4-Dinitrophenylhydrazon.

5. Heterocyclische Verbindungen.

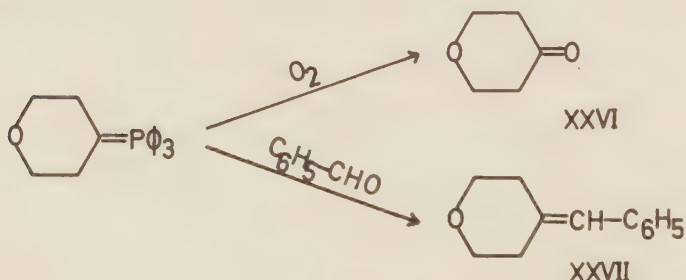
Wird in den Ausgangshalogenverbindungen die Kohlenstoffkette durch ein Heteroatom unterbrochen, so gelangt man zu heterocyclischen Ringen.

5.1. Benzyliden-tetrahydropyran.

Bis-(2-bromäthyl)äther gibt mit Triphenylphosphin-methylen in glatter Reaktion das Tetrahydropyran-yl-triphenylphosphoniumbromid XXV.



Infolge seiner Schwerlöslichkeit läßt sich dieses leicht aus Wasser umkristallisieren und in reiner Form erhalten. Mit einem Mol Base entsteht ein tiefrotes Ylid, welches der Autoxidation und einer Wittig-Reaktion unterworfen wird.



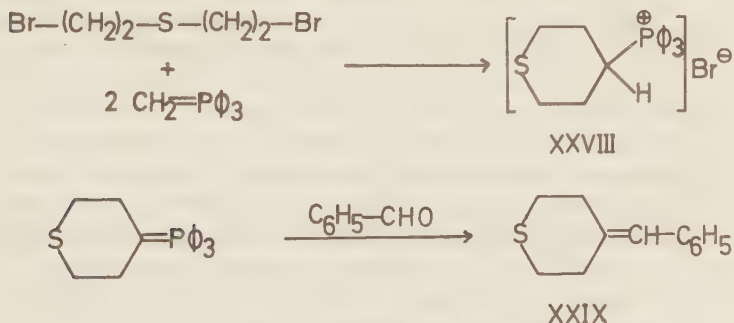
Das bei der Autoxidation entstandene Keton XXVI wird als 2,4-Dinitrophenylhydrazon isoliert und als solches identifiziert.

Das Wittig-Produkt XXVII erhält man nach Beseitigung des überschüssigen Benzaldehyds mit Bisulfit durch fraktionierte Destillation als ein farbloses Öl vom Siedepunkt 129-130,5°/14 mm. Seine Identität ergibt sich aus der Dünnschichtchromatographie der bei der Osmiumtetroxid-Natriumperjodat-Spaltung erhaltenen 2,4-Dinitrophenylhydrazonzone.

Der R_F -Wert des DNP's, das aus dem Autoxidationsprodukt XXVI gewonnen wurde, stimmt mit dem aus der Osmiumtetroxid-Natriumperjodat-Spaltung erhaltenen überein.

5.2. Benzyliden-tetrahydrothiopyran.

Läßt man zu einer Lösung von zwei Mol Triphenylphosphinmethyliden in absolutem Benzol eine Lösung von einem Mol Bis-(2-bromäthyl)-thioäther langsam zutropfen, so entsteht in analoger Reaktion der S-Heterocyclus XXVIII, dessen Ylidform leicht mit Benzaldehyd eine Wittig-Reaktion zum Benzyliden-tetrahydrothiopyran XXIX eingeht.



Zur Identifizierung wurden UV-, IR- und NMR-Spektrum herangezogen. Im UV- und IR-Bereich stimmt Verbindung XXIX weitgehend mit dem entsprechenden O-Heterocyclus überein.

Das NMR-Spektrum weicht jedoch vollkommen ab. Es zeigt statt der erwarteten vier Signale (wie im Benzyliden-cyclohexan und Benzyliden-tetrahydropyran) nur drei Peaks. Und zwar jeweils bei 2,82 τ (5H), 3,72 τ (1H) und 7,4 τ (8H) ein Singulett. Somit müssen sämtliche acht Protonen des Tetrahydrothiopyranringes gleichwertig sein.

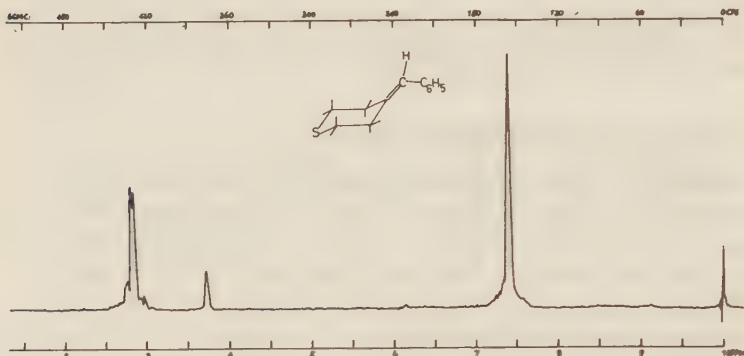


Abb. 3: ^1H -NMR-Spektrum des Benzyliden-tetrahydrothiopyrans

Dieses Phänomen kann folgendermaßen erklärt werden: Das Signal bei 7,4 τ muß das Ergebnis der Wechselwirkung zwischen den Protonen an C_2 und C_3 sowie an C_5 und C_6 sein, denn die isolierende Natur des Heteroatoms und der Doppelbindung erlauben nur Wechselwirkung zwischen Protonen auf jeder Seite des Ringes. In dem O-Heterocyclus XXVII sind C_2 und C_6 sowie C_3 und C_5 identisch, so daß man ein Spektrum vom A_4B_4 -Typ erhält.

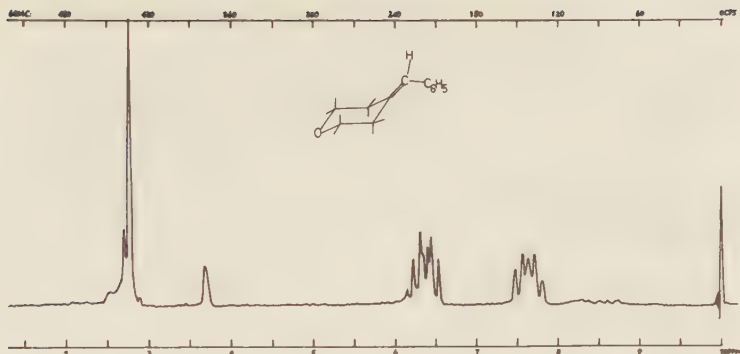


Abb. 4: ^1H -NMR-Spektrum des Benzyliden-tetrahydropyrans

R.H. Bible hat gefunden ²³⁾, daß die NMR-Spektren in einer Reihe $\text{R-CH}_2\text{-CH}_2\text{-R'}$ vom A_2X_2 - über den A_2B_2 - zum A_4 -Typ übergehen, wenn man die Kopplungskonstante nicht variiert und die Differenz der chemischen Verschiebung zwischen den beiden CH_2 -Gruppen kleiner macht, indem man die Substituenten R und R' verändert. So erscheint das Spektrum der CH_2 -Gruppen im $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ als A_2B_2 -Multipllett, während die CH_2 -Protonen des $\text{NC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOR}$ als scharfes A_4 -Singulett kommen.

Ein ähnlicher Fall scheint im Benzyliden-tetrahydrothiopyran vorzuliegen. Die nahezu gleichen chemischen Verschiebungen des S-Atoms und der Benzylidengruppierung haben den Übergang zum A_4 -Typ zur Folge.

Auf Grund der verschiedenen chemischen Verschiebungen des O- und S-Atoms (z.B. im $(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2)_2\text{S} = 7,61\tau$ und im $(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2)_2\text{O} = 6,72\tau$ ²⁴⁾) erhält man jedoch bei dem Benzyliden-tetrahydropyran ein Spektrum vom A_4B_4 -Typ.

23) R.H. Bible, Interpretation of NMR Spectra p. 77. Plenum Press, N.Y. (1965).

24) Cavanagh, J.R. und B.P. Dailey, J. Chem. Phys. 34, 1099 (1961).

Tabelle 4. Übersicht über die bisher dargestellten
Derivate heterocyclischer Ringe

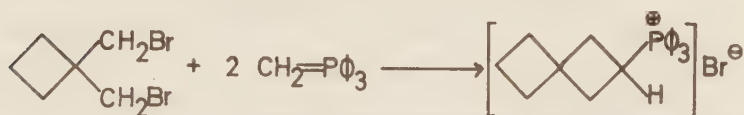
Eingesetzte Bis- halogenverb.	% Ausbeute an Phosph.salz ^{a)}		% Ausbeute an Wittig-Produkt mit Benzaldehyd	
Bis-(2-bromäthyl)-äther	XXV	93	XXVII	56
Bis-(2-bromäthyl) -thioäther	XXVIII	96	XXIX	73,7

a) Die Ausbeute bezieht sich auf das bei der Umsetzung
gebildete Salzgemisch.

6. Benzyliden-spiro-[3,3,0]-heptan.

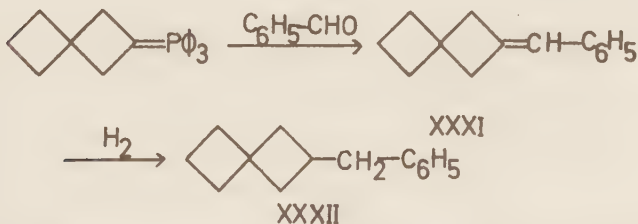
Befindet sich die zur Ringschlußreaktion nötige Bis-Halogengruppe nicht an den Enden einer Kohlenstoffkette sondern in 1,1-Stellung an einem Ring, so erhält man spiro-cyclische Verbindungen.

Als Beispiel für die Zugänglichkeit dieser Verbindungsklasse mit der neuen Methode wurde Triphenylphosphin-methylen mit 1,1-Bis-(brommethyl)-cyclobutan ^{25,26)} umgesetzt.



XXX

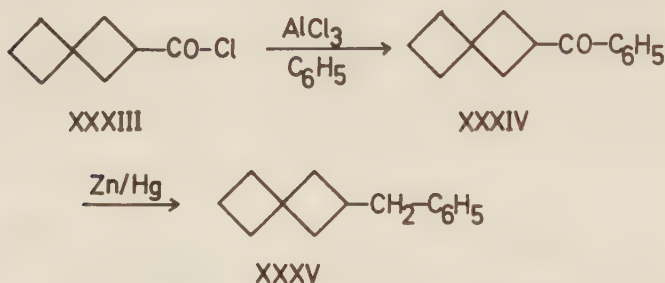
Das entstehende Salzgemisch wird abgesaugt und das reine Spiro- [3,3,0]-heptanyl-triphenylphosphoniumbromid XXX durch Umkristallisieren aus wenig Wasser in 43,5%-iger Ausbeute erhalten. Die Umsetzung des mit Butyllithium in absolutem Tetrahydrofuran dargestellten Ylids mit Benzaldehyd führt zum Benzyliden-spiro-[3,3,0]-heptan XXXI.



25) J. Cason und C.F. Allen, J. org. Chem. 14, 1036 (1949).

26) W.M. Schubert und S.M. Leahy, Jr., J. Amer. chem. Soc. 79, 381 (1957).

Um die Struktur dieser Verbindung zu beweisen wurde an PtO_2 hydriert und das Hydrierungsprodukt XXXII auf folgendem Weg dargestellt:



Mit Spiro-[3,3,0]-heptan-carbonsäurechlorid ²⁷⁾ XXXIII wird in absolutem Benzol eine Friedel-Crafts-Acylierung durchgeführt und das auf diesem Weg gewonnene Keton XXXIV mit Zinkamalgam nach Clemensen zum Kohlenwasserstoff XXXV reduziert. Man erhält ein farbloses Öl, das in seinen physikalischen Eigenschaften sowie dem UV- und IR-Spektrum vollständig mit dem Hydrierungsprodukt XXXII aus der Wittig-Reaktion übereinstimmt.

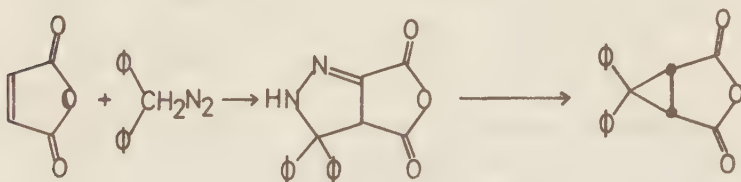
27) E. Buchta und S. Billenstein, Liebigs Ann. Chem. 685, 80 (1965).

7. Bicyclische Verbindungen.

Dienen als Ausgangsprodukte cyclische Verbindungen, die eine Bis-Halogenmethylgruppierung in 1,2- bzw. 1,3-Stellung tragen, so gelangt man zu bicyclischen Systemen. Befinden sich die reaktiven Gruppen jedoch in 1,4-Stellung, so führt die Reaktion nicht zum Ringschluß, sondern es läuft die Konkurrenzreaktion ab, wie unter 3. beschrieben wurde.

7.1. 3-Benzyliden-6,6-bisphenyl-(bicyclo[3,1,0]hexan).

Diphenyldiazomethan ²⁸⁾ wird in absolutem Äther gelöst und zu einer ebensolchen Lösung von Maleinsäureanhydrid gegeben. Nach kurzer Zeit fällt unter Wärmeentwicklung das Pyrazolinderivat aus, das bei seiner thermischen Zersetzung in Benzol 1,1-Bis-phenyl-2,3-dicarbonsäureanhydrid liefert ²⁹⁾.

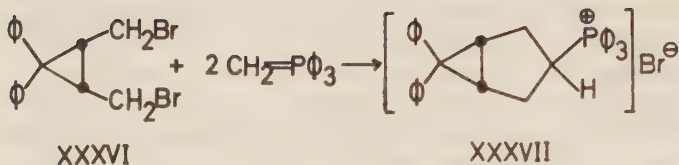


Lithiumalanatreduktion, Tosylierung und anschließender Austausch des Tosylrestes gegen Brom gibt das Ausgangsprodukt XXXVI für die Darstellung des Bicyclo[3,1,0]-hexanderivates.

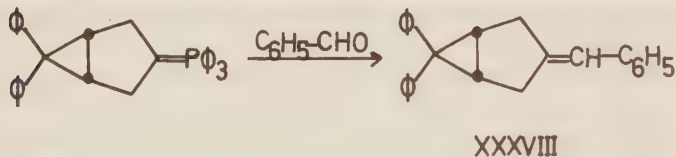
Die Umsetzung erfolgt mit zwei Mol Triphenylphosphin-methylen in absolutem Tetrahydrofuran.

28) E. Staudinger, Eng. Anthes und F. Pfenninger, Chem. Ber. 49, 1978 (1916).

29) J. van Alphen, Rec. trav. chim. 62, 210 (1943).



Das so erhaltene bicyclische Phosphoniumsalz XXXVII läßt sich mit Natriumhydrid in das Ylid überführen, welches mit Benzaldehyd das Wittig-Produkt 3-Benzyliden-6,6-bisphenyl-(bicyclo[3,1,0]hexan) XXXVIII vom Schmelzpunkt 62-63° C gibt.



Zur Sicherstellung der Struktur von Verbindung XXXVIII wurde ein Massenspektrum aufgenommen. Neben dem Molekularpeak bei 322 Masseneinheiten findet man als Schlüsselbruchstücke die Massen 191, 167, 155, 131 und 91.

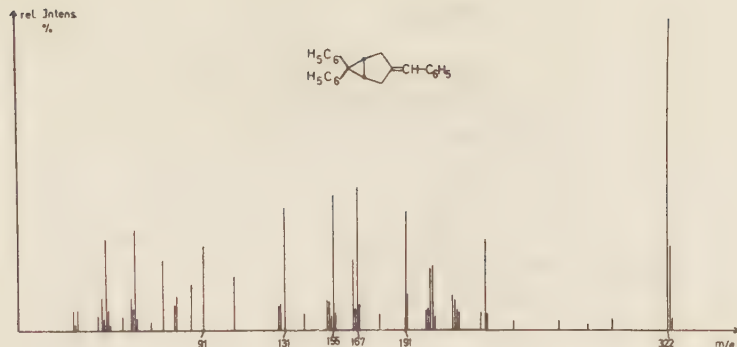


Abb. 5: Massenspektrum von 3-Benzyliden-6,6-bisphenyl-(bicyclo[3,1,0]hexan). Massenspektrometer: Atlas CH 4. Temperatur der Ionenquelle TO 4: $< 150^{\circ} \text{C}$.

Alicyclische Kohlenwasserstoffe sind bisher nur wenig untersucht. Sie zerfallen in nicht charakteristische Bruchstücke, deren Bildung auf verschiedenem Wege möglich ist.

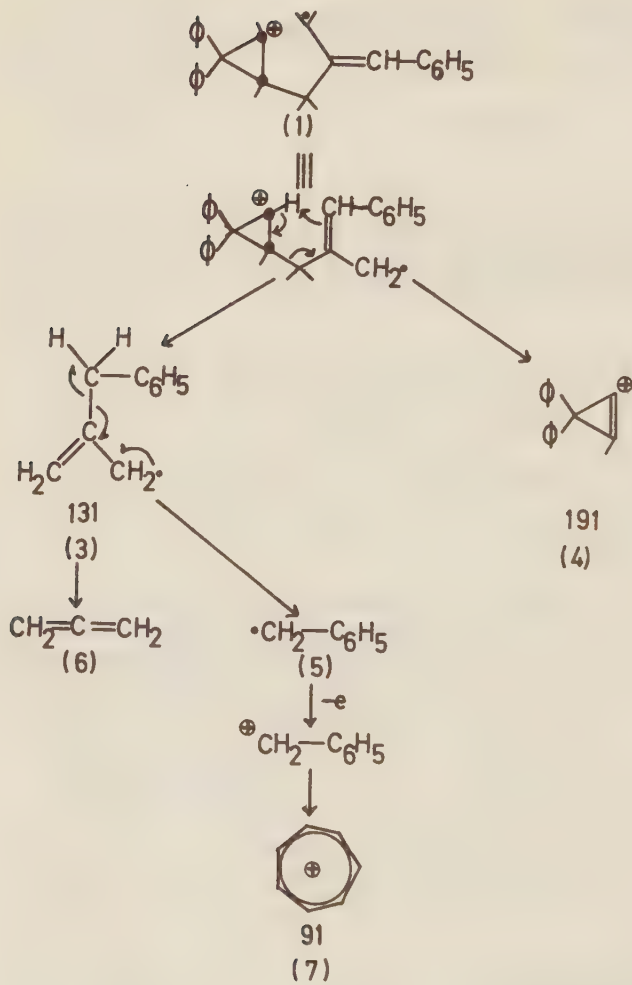
Die primäre Spaltung ³⁰⁾ erfolgt bevorzugt an Bindungen, die von einem Kohlenstoffatom ausgehen, das zwei Ringen angehört, weil auf diese Weise relativ stabile sekundäre Carboniumionen entstehen. Als erstes Abbauprodukt erhält man ein Radikal-Ion, in dem das positive Ladungszentrum von der radikalischen Stelle durch mehrere gesättigte Kohlenstoffatome getrennt ist. Am Bicyclo[3,1,0]hexansystem ist die Bindungsspaltung prinzipiell am Fünfring (Weg A) und am Dreiring (Weg B) möglich:

Das auf Weg A entstandene Fragment (1) kann eine Umlagerung (ähnlich der von Mc Lafferty ³¹⁾ gefundenen) über einen

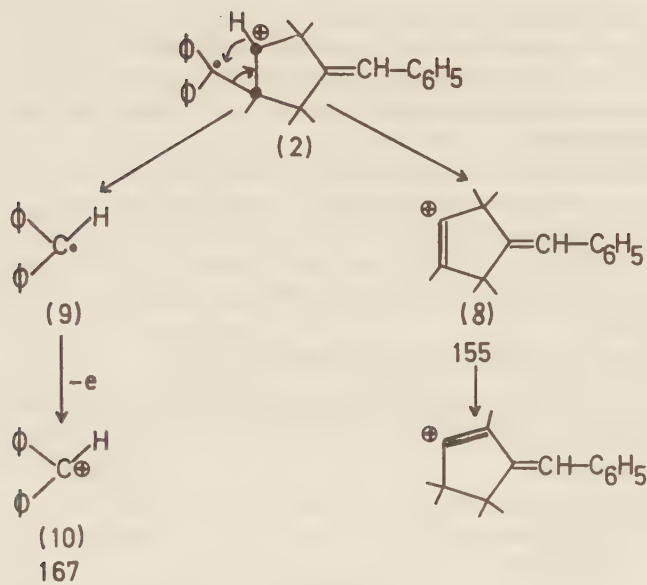
30) G. Spiteller und M. Spiteller-Friedmann, *Angew. Chem.* **77**, 401 (1965).

31) F.W. Mc Lafferty, *Analytic. Chem.* **31**, 82 (1959).

Weg A



Weg B



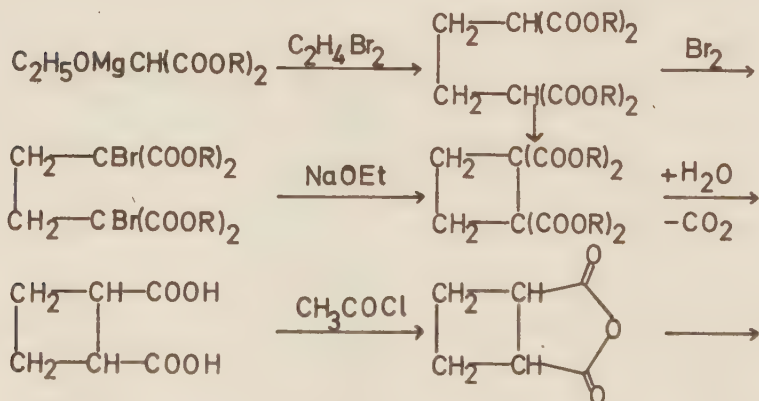
sechsgliedrigen Zwischenzustand erfahren, wobei sich das stabile Cyclopropenylkation (4) und ein Radikal (3) bilden. Die Fragmentierung dieses Radikals gibt neben Allen (6) als weiteres Schlüsselbruchstück ein Benzylradikal (5), das ein Elektron abgibt und in das Benzylkation übergeht, welches eine Umlagerung zum stabilen System des Tropyliumkations (7) erfährt ³²⁾.

Nach Weg B erfolgt die Bindungsspaltung am Dreiring unter Ausbildung des Carboniumradikals (2) als Primärprodukt. Dieses spaltet in ein stabilisiertes Kation (8) und ein Diphenyl-methylradikal (9), das unter Abgabe eines Elektrons das mesomeriestabilisierte Carboniumion (10) gibt.

7.2. 4-Benzyliden-bicyclo-[3,2,0]-heptan.

Der Weg zu diesem Ringsystem führt über die cis-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure, deren Darstellung auf verschiedenen Wegen möglich ist.

Die besten Ausbeuten erhält man nach der 1960 von V.P. Gol'mov und Z.P. Malevannaye ³³⁾ beschriebenen Methode.



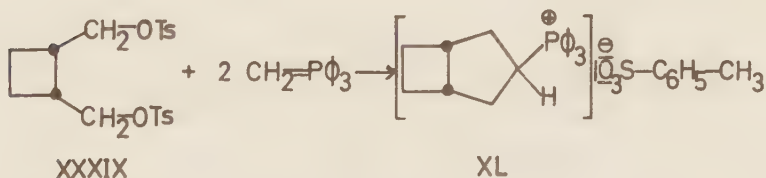
32) P.N. Rylander, S. Meyerson und H.M. Grubb, J. Amer. chem. Soc. 79, 842 (1957).

33) V.P. Gol'mov und Z.P. Malevannaye, Zhurnal Obshchei Khimii, Vol. 31, No.2, p.p. 665 (1961).

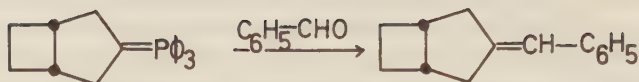
Äthylenbromid und Äthoxymagnesiummalonester reagieren zum Butan-1,1,4,4-tetracarbonsäureseter, der zu einem bestimmten Anteil in sein Dibromid überführt wird. Die Umsetzung des 1,4-Dibrombutan-1,1,4,4-tetracarbonsäureesters mit Butan-1,1,4,4-tetracarbonsäureester bei Anwesenheit von Natriumäthylat führt unter Ringschluß zum Cyclobutan-1,1,2,2-tetracarbonsäureester, der nach seiner Verseifung bei 110° C decarboxyliert wird und in ein cis-trans Gemisch von Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure übergeht. Aus diesem wird die cis-Säure durch Überführung in das Anhydrid isoliert.

Das nach der Lithiumalanatreduktion des Cyclobutan-1,2-dicarbonsäureanhydrids erhaltene Diol gibt in guter Ausbeute das zum Ringschluß verwandte Ditosylat XXXIX.

Die Reaktion wurde analog den obigen Beispielen in absolutem Tetrahydrofuran mit zwei Mol Triphenylphosphin-methylen durchgeführt.



Nach ca. drei Stunden ist die Umsetzung beendet. Das Phosphoniumsulfonat XL wurde sofort in der Tetrahydrofuran-Suspension mit der äquivalenten Menge Butyllithium in sein tiefrotes Ylid umgewandelt, das durch Wittig-Reaktion mit Benzaldehyd in 65,2%-iger Ausbeute das 4-Benzyliden-bicyclo[3,2,0]heptan XLI ergibt.



XLI

Zur Identifizierung wurden NMR- und Massenspektrum herangezogen. Das Kernresonanzspektrum ist nach der Lage der Signale analog dem des Benzyliden-cyclobutan (Abb. 1).

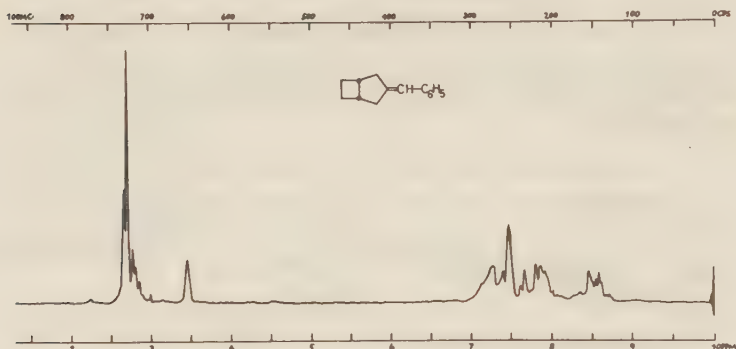


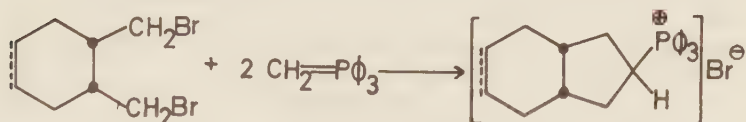
Abb. 6: H^1 - NMR-Spektrum des 4-Benzyliden-bicyclo[3,2,0]-heptan.

7.3. 2-Benzyliden-bicyclo[4,3,0]nonan und 2-Benzyliden-bicyclo[4,3,0]nona-5-en.

Die zum Ringschluß benötigten Ausgangsverbindungen, das Cis-1,2-bis-(brommethyl)-cyclohexan ³⁴⁾ bzw. das

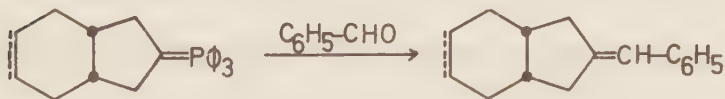
34) S.F. Birch, R.A. Dean und E.V. Whitehead, J. org. Chem. 19, 1449 (1954).

Cis-1,2-bis-(brommethyl)-cyclohexa-3-en ³⁵⁾ wurden aus dem Hexahydro- bzw. Tetrahydrophthalsäureanhydrid gewonnen. Ihre Umsetzung mit zwei Mol Triphenylphosphin-methylen in absolutem Benzol bei Siedehitze führt zu den bicyclischen Phosphoniumsalzen XLII und XLIII,



XLII + XLIII

die sich leicht mit einer Base in die entsprechenden Phosphinalkylene überführen lassen. Zur Abspaltung des Triphenylphosphinrestes wurde die Wittig-Reaktion mit Benzaldehyd herangezogen.



XLIV + XLV

Durch fraktionierte Destillation gewinnt man die Benzyli-
den-derivate XLIV und XLV in 30%-iger Ausbeute als farb-
lose Öle.

Die spektroskopischen Daten entsprechen genau den zu er-
wartenden Werten. Besonders deutlich ist auch hier wieder
das durch Allylaufspaltung hervorgerufene Quintett des
olefinischen Protons der exocyclischen Doppelbindung bei
3,8 τ .

35) K. Alder und H.A. Dortmann, Chem. Ber. 87, 1492 (1954).

Das 2-Benzyliden-bicyclo[4,3,0]-nona-5-en XLV weist zusätzlich ein Signal bei 4,4 τ auf, das der Doppelbindung im Cyclohexanring zuzuordnen ist. Infolge der Symmetrie der Verbindung erscheinen die beiden Doppelbindungsprotonen als Singulett, welches ganz schwach durch die allylischen CH_2 -Gruppen in ein Triplett aufspaltet.

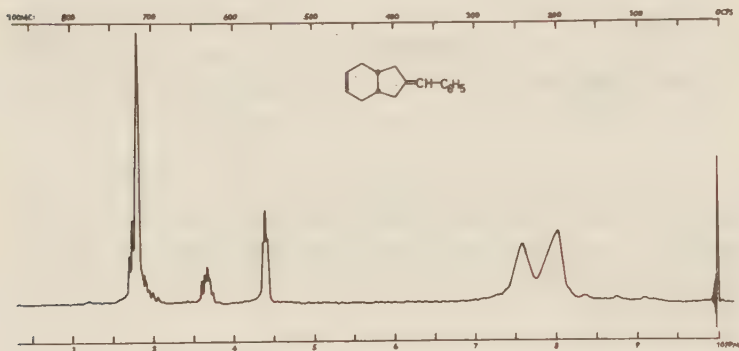
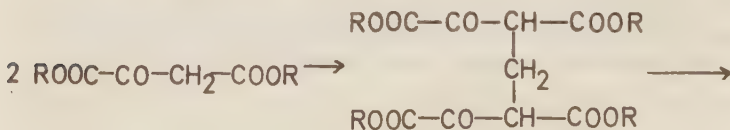


Abb. 7: H^1 -NMR-Spektrum des 2-Benzyliden-bicyclo[4,3,0]-nona-5-en.

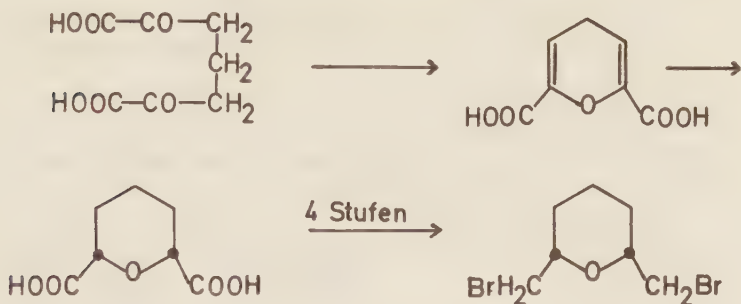
7.4. 7-Benzyliden-9-oxa-bicyclo[3,3,1]-nonan.

Der Zugang zum 9-Oxa-bicyclo[3,3,1]-nonansystem ist über das Cis-2,6-bis-(brommethyl)-tetrahydropyran ³⁶⁾ möglich. Ausgehend von Oxalessigester erhält man durch Kondensation mit Formaldehyd Methylen-bis-(oxalessigester),



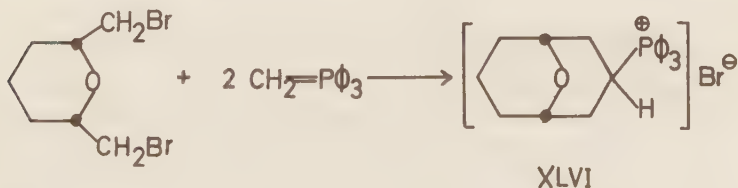
36) A.C. Cope und A. Fournier, C.A. 51 (1957), 17739f - 17740a.

der im sauren Medium unter Abspaltung von Kohlendioxid in die α,α' -Dioxopimelinsäure übergeht.



Mit konzentrierter Schwefelsäure erfolgt Wasserabspaltung und Ringschluß zur 2,6-Pyrandicarbonsäure, die an Palladium zur cis-2,6-Tetrahydropyran-dicarbonsäure hydriert wird. Nach dem üblichen Verfahren erhält man über Ester, Diol und Ditosylat das Cis-2,6-bis(bromomethyl)-tetrahydropyran.

Dieses wurde nun mit zwei Mol Triphenylphosphin-methylen in das 9-Oxa-bicyclo[3,3,1]-nonanyl-triphenylphosphonium-bromid XLVI überführt.



Das mit Butyllithium aus dem Salz XLVI gewonnene Ylid wurde mit Benzaldehyd umgesetzt. Durch Kugelrohrdestillation und anschließende Säulenchromatographie erhält man das reine 7-Benzyliden-9-oxa-bicyclo[3,3,1]-nonan XLVII vom Schmelzpunkt 43-45° C.

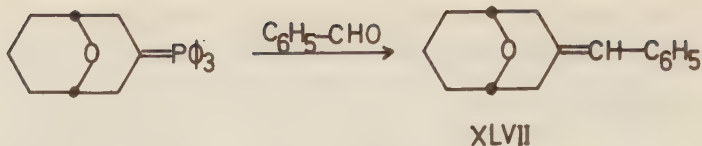


Tabelle 5. Übersicht über die bisher dargestellten Derivate bicyclischer Ringsysteme

Eingesetzte Bis-halogenverb.	% Ausbeute an Phosph.salz ^{a)}	% Ausbeute an Wittig-Produkt mit Benzaldehyd
1,1-Bisphenyl-2,3-cis-bis-(brommethyl)-cyclopropan	XXXVII 37,7	XXXVIII 62
Ditosylat des Cis-1,2-bis-(brommethyl)-cyclobutans	XL ^{b)} --	XLI 65,2
Cis-1,2-bis-(brommethyl)-cyclohexan	XLII 77	XLIV 31
Cis-1,2-bis-(brommethyl)-cyclohexa-3-en	XLIII 79	XLV 29,6
Cis-2,6-bis-(brommethyl)-tetrahydropyran	XLVI 84	XLVII 34

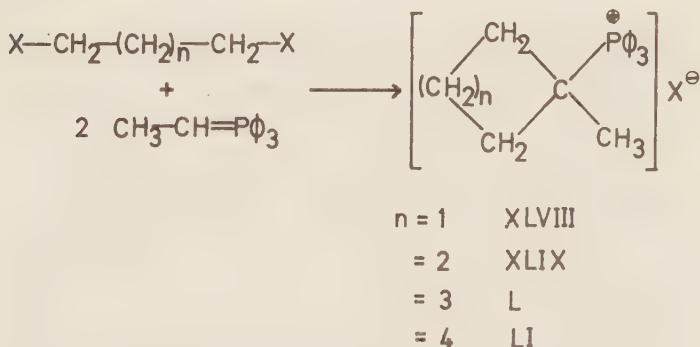
a) Die Ausbeute bezieht sich auf das bei der Reaktion entstandene Salzgemisch.

b) Wurde nicht isoliert.

II. Umsetzung von Triphenylphosphin-äthylen mit ω,ω' -Bishalogenverbindungen.

8. Darstellung der 1-Methyl-cycloalkyl-triphenylphosphoniumbromide.

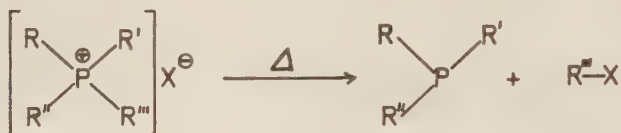
Während die Umsetzung von ω,ω' -Bishalogeniden mit Triphenylphosphin-methylen Phosphoniumsalze ergab, die ein α -ständiges Proton besitzen und demzufolge in ein Phosphin-alkylen zu überführen waren, liefert die gleiche Reaktion mit Triphenylphosphin-äthylen in 1-Stellung substituierte cyclische Phosphoniumsalze XLVIII - LI, die nicht mehr zur Ylidbildung befähigt sind.



Zur Abspaltung des Triphenylphosphinrestes dienten die β -Eliminierung mit Natriumbenzoat sowie die Pyrolyse dieser Salze. Die Reaktion wurde mit Dibrompropan ($n=1$), -butan ($n=2$), -pentan ($n=3$) und hexan ($n=4$) durchgeführt. Das als Nebenprodukt anfallende Äthyl-triphenylphosphoniumbromid läßt sich nicht durch Umkristallisieren aus Wasser entfernen, so daß auf die Reindarstellung der Phosphoniumsalze XLVIII - LI verzichtet wurde.

9. Pyrolyse der substituierten Phosphoniumsalze.

Freie quartäre Phosphoniumhydroxide gehen in der Wärme unter Abspaltung eines Kohlenwasserstoffs in tertiäre Phosphinoxide über, während deren halogenwasserstoffsaurer Salze beim Erhitzen auf Temperaturen von ca. 300° C in tertiäres Phosphin und Alkyl- bzw. Arylhalogenid gespalten werden ³⁷⁾.

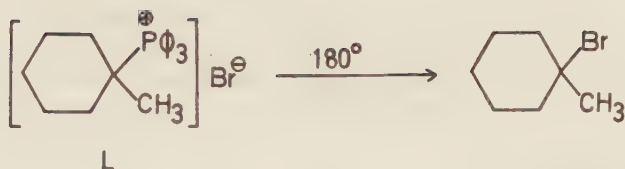


Hierbei treten in einigen Fällen nicht die Organohalogenverbindungen als Zwischenprodukte auf, sondern Gemische aus Olefin und Halogenwasserstoff, wobei nicht geklärt ist, ob diese einer sekundären Pyrolyse der Halogenverbindungen entstammen oder direkt als solche aus dem Molekelverband austreten. In den Fällen, wo Olefin entsteht, verbindet sich der Halogenwasserstoff in der Vorlage größtenteils mit dem tertiären Phosphin zu dessen halogenwasserstoffsaueren Salz.

Die Pyrolyse der 1-Methyl-cycloalkyl-triphenylphosphoniumbromide lieferte je nach der Ringgröße verschiedene Produkte:

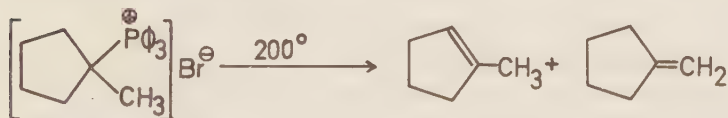
Das Phosphoniumsalz L geht beim trockenen Erhitzen im Kugelrohr in das 1-Brom-1-Methylcyclohexan (60,3%) über. Daneben konnten Triphenylphosphin und wenig Cycloolefin nachgewiesen werden.

37) N. Collie, Soc. 53; 636, 714 (1888).



Geht man jedoch zu kleineren Ringen über, so erfolgt hier infolge der größeren Acidität der Ring-Wasserstoffatome (38,39,40) in zunehmendem Maße eine β -Eliminierung unter vorzugsweiser Bildung des thermodynamisch stabileren Olefins, also jenes, das eine endocyclische Doppelbindung enthält.

Aus dem Salz XLIX erhält man ein Gemisch von 1-Methylcyclopenten-1 (25%) und 1-Brom-1-Methylcyclopentan (22,5%) neben Triphenylphosphin und Triphenylphosphinhydrobromid.



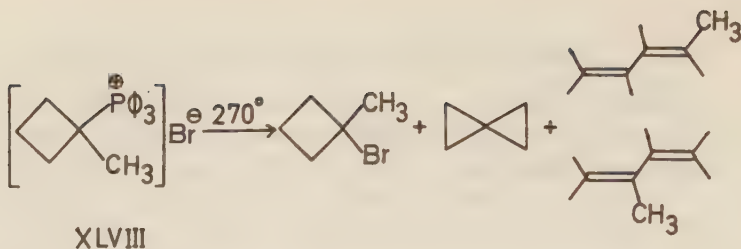
XLIX

Eine Sonderstellung nimmt die Pyrolyse des 1-Methylcyclobutyltriphenylphosphoniumbromids XLVIII ein. Außer dem zu erwartenden 1-Brom-1-Methylcyclobutan (14,8%) wurde kein 1-Methylcyclobuten-1, sondern nur dessen Isomerisierungsprodukte Isopren, 1-Methylbutadien und Spiropentan nachgewiesen (insgesamt 16,2%).

38) J.D. Roberts und V.C. Chambers, J. Amer. chem. Soc. 73, 5030 (1951).

39) A.D. Walsh, Nature 159, 165, 712 (1947) sowie auch 160, 902 (1947).

40) H.C. Brown, R.S. Fletcher und R.B. Johannesen, J. Amer. chem. Soc. 73, 212 (1951).



Cyclobutanderivate neigen infolge der Ringspannung vielfach schon bei relativ niedriger Temperatur (420-480° C) zur Valenzisomerisierung ⁴¹⁾.

Im Cyclobuten wird die Stabilität des Vierringes außer durch die Ringspannung und die energetisch ungünstige Konstellation der Wasserstoffatome der CH₂-Gruppen noch durch die beiderseitige Aktivierung der 3,4-Bindung unter dem Einfluß der Doppelbindung vermindert (Regel von Staudinger-Schmidt ⁴²⁾). Beim Versuch Cyclobutenverbindungen mit Hilfe pyrolytischer Methoden darzustellen, werden deshalb vielfach nur deren Isomerisierungsprodukte, Derivate des Butadien erhalten.

Bisher liegen über Isomerisierungen solcher Verbindungen noch keine eingehenden Untersuchungen vor und die bislang veröffentlichten Ergebnisse verschiedener Autoren ^{41,43,44,45,46)} enthalten lediglich Vorschläge für einen Reaktionsmechanismus.

41) E. Vogel, Liebigs Ann. Chem. 615, 14 (1958).

42) O. Schmidt, Z. physik. Chem., Abt.A 159, 337 (1932).

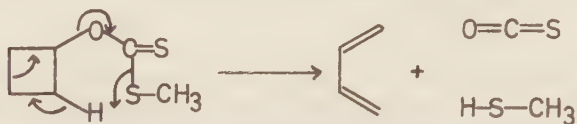
43) R. Willstätter und J. Bruce, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 3979 (1907).

44) J.D. Roberts und C.W. Sauer, J. Amer. chem. Soc. 71, 3925 (1949).

45) K. Alder und H.A. Dortmann, Chem. Ber. 85, 556 (1952).

46) R. Criegee, D. Seebach, R.E. Winter, B. Börretzen und H.-A. Brune, Chem. Ber. 98, 2339 (1965).

Während bei der thermischen Zersetzung von Cyclobutyl-trimethylammoniumhydroxid fast reines Cyclobuten entsteht ⁴³⁾, isolierten J.D. Roberts und C.W. Sauer ⁴⁴⁾ bei der Pyrolyse von Cyclobutyl-xanthogenat ausschließlich Butadien. Nach deren Ansicht ist die Spaltung des Vier-ringes in den Pyrolysemechanismus mit einbezogen und nicht als Valenzisomerisierung von reinem Cyclobuten auf-zufassen.

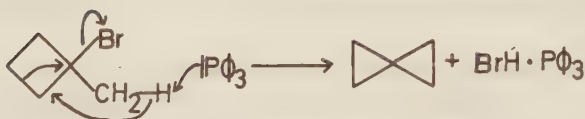
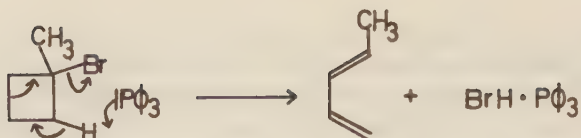


Ähnliche Verhältnisse liegen wahrscheinlich bei der von K. Alder und H.A. Dortmann ⁴⁵⁾ beobachteten Isomerisierung von Methylen-cyclobutan zu Isopren vor.

Eine Erklärung für die ausgesprochene Stereospezifität der Isomerisierungen von substituierten Cyclobutenen haben R.B. Woodward und R. Hoffmann ⁴⁷⁾ in einem umfassenden Rahmen auf der Grundlage von MO-Betrachtungen gegeben.

Über den Reaktionsmechanismus der Pyrolyse des 1-Methyl-cyclobutyl-triphenylphosphoniumbromids XLVIII kann keine sichere Aussage gemacht werden. Es könnte sich sowohl um eine Eliminierungsreaktion des Grundmoleküls mit anschließender Valenzisomerisierung handeln als auch um eine Substitution des Bromids, der dann sekundär die Eliminierung des Halogenwasserstoffs folgt. Im letzteren Fall könnte die Spaltung des Vierringes in den Pyrolysemechanismus mit einbezogen werden.

47) R.B. Woodward und R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 87 395 (1965).



Grund zu dieser Annahme gibt auch die Tatsache, daß in 1,2-Stellung substituierte Cyclobutene nur sehr schwierig eine Valenzisomerisierung eingehen ^{48,49}).

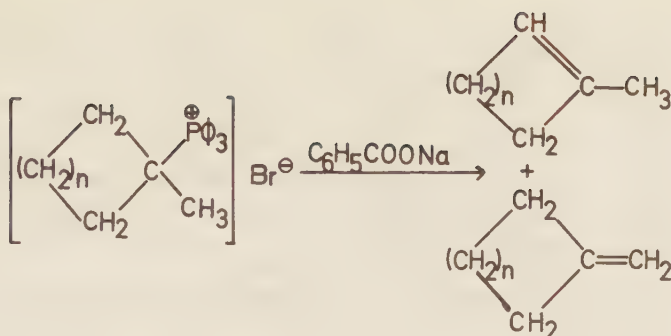
Die Identifizierung der 1-Brom-1-Methyl-cycloalkane erfolgte mit Hilfe der Gaschromatographie. Diese bereitete jedoch anfangs erhebliche Schwierigkeiten, da auf den üblicherweise verwendeten Trägermaterialien Kieselgur und Chromosorb spontan und qualitativ die entsprechenden Olefine gebildet werden, wie sich durch Vergleich der Retentionszeiten ergab. Erst mit einer 4 Meter langen Glasperlensäule, die mit Emulphor O belegt war, gelang die Trennung und Identifizierung der tertiären Bromide.

10. Pyrolyse der substituierten Phosphoniumsalze mit Natriumbenzoat.

Wird die Pyrolyse der Phosphoniumsalze XLVIII - LI bei Anwesenheit von Natriumbenzoat durchgeführt, so bilden sich Olefingemische.

48) W. Cooper und W.D. Walters, J. Amer. chem. Soc. 80, 4220 (1958).

49) H.M. Frey, Trans. Faraday Soc. 58, 957 (1962) sowie auch 59, 1619 (1963).



Dabei entsteht hauptsächlich das thermodynamisch stabilere Olefin mit endocyclischer Doppelbindung, wie Tabelle 6 für die Phosphoniumsalze mit $n=2,3$ und 4 zeigt.

Tabelle 6. Pyrolyse der Phosphoniumsalze XLVIII - LI mit Natriumbenzoat

Eingesetztes Phosph.salz a)	% Gesamt- ausb.	% Relativausb. endo-Olefin	% Relativausb. exo-Olefin
XLVIII · n=1	26,4	-	-
XLIX n=2	30,8	87,5	12,5
L n=3	61,6	93	7
LI n=4	18	49,2 ^{b)}	19,5 ^{b)}

a) Wurde zusammen mit dem als Nebenprodukt gebildeten Äthyltriphenylphosphoniumsalz eingesetzt.

b) Als Nebenprodukt - aus dem Äthylphosphoniumsalz - entstand Äthylbromid.

Für $n=1$ entstehen durch Isomerisierung die schon unter 9. aufgeführten Produkte Methylbutadien (23,3%), Isopren (50,6%) und Spiropentan (6,75%). Ihre Trennung und Identifizierung gelang gaschromatographisch an einer 6 Meter langen Chromosorb W-Säule, die mit 15% Thio-dipropionitril belegt war. Die Säulentemperatur betrug $+6,2^\circ \text{C}$.

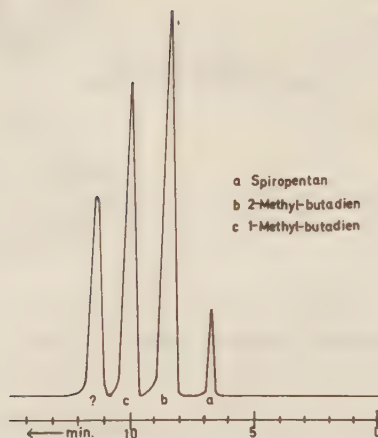


Abb. 8: Gaschromatogramm der Isomerisierungsprodukte

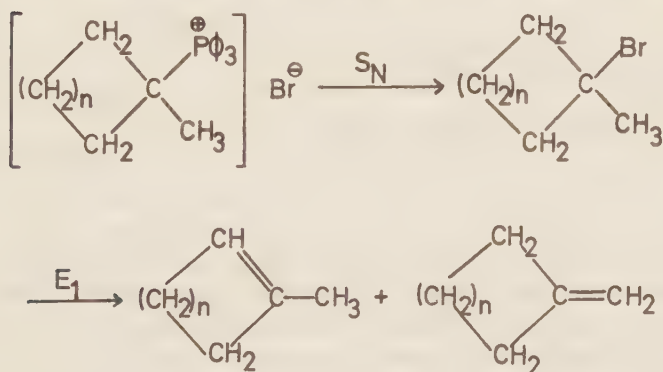
Es wurden die fünf möglichen C_5H_8 -Isomeren Spiropentan, Methylcyclobuten, Methylen-cyclobutan, Methylbutadien und Isopren als Vergleichssubstanzen eingespritzt. Von diesen haben jedoch Methylen-cyclobutan und Isopren die gleichen Retentionszeiten und lassen sich unter den angegebenen Bedingungen nicht trennen. Daß bei der Pyrolyse tatsächlich Isopren und nicht Methylen-cyclobutan entsteht konnte mit Hilfe des NMR-Spektrums entschieden werden.

Die Kernresonanzspektroskopie kann neben der Gaschromatographie auch für die Identifizierung und Ausbeutebestimmung der aus den Phosphoniumsalzen mit $n=2,3$ und 4 gebildeten Isomerengemische herangezogen werden, da die olefinischen Protonen der endo- und exocyclischen Doppelbindung verschiedene τ -Werte besitzen.

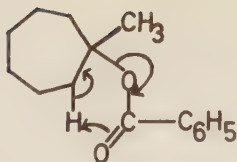
Tabelle 7. γ -Werte der olefinischen Protonen an einer endo- bzw. exo-cyclischen Doppelbindung

Exo-Protonen	γ -Wert	Endo-Protonen	γ -Wert
Methylen-cyclopentan	5,18	Methyl-cyclopenten	4,75
Methylen-cyclohexan	5,45	Methyl-cyclohexen	4,65
Methylen-cycloheptan	5,48	Methyl-cyclohepten	4,63

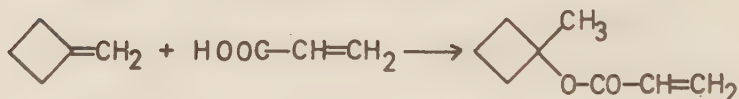
Bei dem Mechanismus der Pyrolyse mit Natriumbenzoat handelt es sich wahrscheinlich um eine monomolekulare β -Eliminierung der primär durch Substitution gebildeten tertiären Bromide. Zumindest spricht die hohe Ausbeute an Saytzev-Produkt für diese Annahme.



Bei der Natriumbenzoat-Pyrolyse des Siebenringsalzes LI konnte neben den Cycloolefinen in Spuren 1-Methyl-cycloheptyl-benzoesäureester nachgewiesen werden, so daß die Vermutung nahe liegt, es handelt sich bei der Pyrolyse-reaktion um eine Esterpyrolyse, zumal der auf anderem Wege dargestellte Ester bei denselben Bedingungen teilweise in die Olefine zerfällt.



Dagegen spricht jedoch eine in der Literatur gefundene Anmerkung von K. Alder und H.A. Dortmann ⁴⁵⁾, die bei der Isomerisierung von Methylen-cyclobutan bei Anwesenheit von Acrylsäure als Konkurrenzreaktion zur Diels-Alder-Addition die Bildung des 1-Methyl-cyclobutylacrylsäureesters fanden,

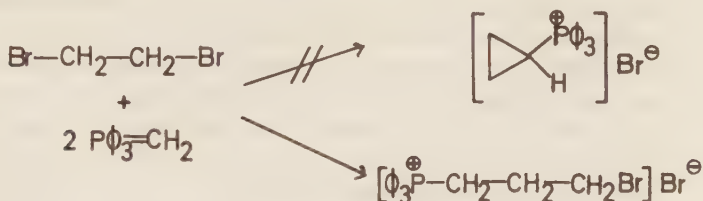


so daß es sich bei unserem Beispiel um eine ähnliche Reaktion handeln könnte. Da die Pyrolyse mit Natriumbenzoat im Vakuum durchgeführt wird, kann sicher ein geringer Teil des gebildeten Esters unzersetzt abdestillieren.

III. Eine neue Methode zur Darstellung des Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromids.

Alle bisher geschilderten Versuche der Umsetzung von Phosphinalkylenen mit Bishalogenverbindungen haben in der Bildung des Siebenringes ihre obere Grenze.

Zur Festsetzung der unteren Grenze wurde Dibromäthan mit zwei Mol Triphenylphosphin-methylen umgesetzt und geprüft, ob mit dieser Reaktion die Darstellung des Cyclopropylsalzes möglich ist.



LII

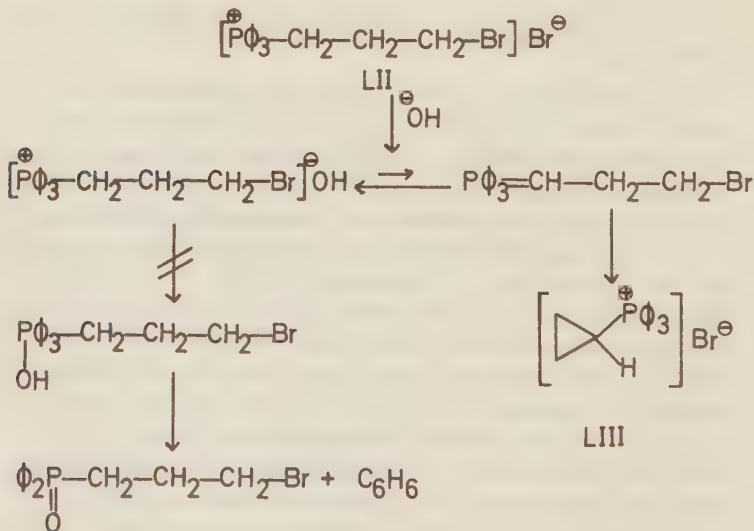
Aus dem NMR-Spektrum des erhaltenen Salzgemisches geht jedoch eindeutig hervor, daß sich kein Dreiringsalz gebildet hat (kein Signal bei 9,4 τ , das charakteristisch für die Dreiringprotonen ist ⁶⁾). Um die Reaktionsprodukte zu identifizieren, wurde das Salzgemisch verseift und die gebildeten Phosphinoxide dünnschichtchromatographisch getrennt (Kieselgel G; Essigester: Aceton = 9 : 1). Man gewinnt so zwei reine Substanzen, die als Methyl-diphenylphosphinoxid und Cyclopropyl-diphenylphosphinoxid identifiziert werden konnten. Es muß also bei der Umsetzung von Triphenylphosphin-methylen mit Dibromäthan ein zum Ringschluß befähigtes Molekül entstanden sein. Als solches wurde das durch einseitige intermolekulare C-Alkylierung gebildete γ -Brom-propyl-triphenylphosphoniumbromid vermutet, das demnach bei der Verseifung Cyclopropyl-diphenyl-

phosphinoxid geben sollte. Bei Zugabe der äquivalenten Menge verdünnter Lauge müßte sich die Zwischenstufe - das Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid LIII - abfangen lassen.

Tatsächlich führte die Verseifung von γ -Brom-propyl-triphenylphosphoniumbromid LII in 91,8%-iger Ausbeute zum Dreiringphosphoniumsalz LIII. IR- und NMR-Spektrum stimmen mit dem von H.J. Bestmann und H. Hartung ⁶⁾ nach einer anderen Methode dargestellten Phosphoniumsalz überein.

Zum Mechanismus der Reaktion:

Der Primärschritt der Umsetzung von Phosphoniumsalzen mit wässrigem Alkali ist die Ausbildung eines Gleichgewichtes zwischen Phosphoniumhydroxid und Phosphinalkylen (fast ganz auf der Seite des Phosphoniumhydroxids). Welche der im Gleichgewicht befindlichen Verbindungen weiterreagiert, hängt von der Geschwindigkeit der Folgereaktion bzw. der Stabilität der Umsetzungsprodukte ab.



Der Normalfall ist die Umwandlung des Phosphoniumhydroxids in eine Verbindung mit pentavalentem Phosphor, die unter Austritt des am besten mesomeriestabilisierten Restes in ein Phosphinoxid zerfällt ^{50,51)}.

Im Spezialfall der Umsetzung von γ -Brom-propyl-triphenylphosphoniumbromid ist jedoch die Geschwindigkeit des intramolekularen Ringschlusses von dem im Gleichgewicht befindlichen Phosphinalkylen schneller. Infolgedessen wird mit der Bildung des Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromids das Gleichgewicht nach rechts verschoben. Für diesen Mechanismus spricht auch die Tatsache, daß es möglich ist, Wittig-Reaktionen in wässrigem Medium durchzuführen ⁵²⁾. Allerdings ist unverständlich, warum das aus dem γ -Brom-propyl-phosphoniumsalz mit einem Mol Butyllithium hergestellte Ylid keine intramolekulare C-Alkylierung zum Phosphoniumsalz LIII eingeht, so daß die in diesem Kapitel beschriebenen Reaktionen noch Gegenstand weiterer Untersuchungen sein müssen.

50) J. Meisenheimer, J. Casper, M. Höring, W. Lauter, L. Lichtenstadt und W. Samuel, Liebigs Ann. Chem. 449, 213 (1926).

51) G.W. Fenton und C.K. Ingold, J. chem. Soc. (London) (1929), 2342.

52) Nach bisher unveröffentlichten Versuchen von H.J. Bestmann und E. Vilsmeier.

An dieser Stelle möchte ich allen meinen Dank abstat-
ten, die mir bei der Ausführung dieser Arbeit behilflich
waren. Es sind dies: Herr Dr. Geibel, Frau Nuding und
Fräulein Schmidt, die die NMR- und IR-Spektren aufnah-
men, sowie Frau Brotanek und Herr Zankel, die die
C,H-Analysen ausführten.

Mein Dank gilt ferner Herrn Prof. Dr. H. Schildknecht,
Heidelberg, sowie Herrn R. Kunstmann für die Aufnahme
der Massenspektren.

Der Shell-AG danke ich für die freundliche Überlassung
von 2,6-Bis-(hydroxymethyl)-tetrahydropyran.

D. Experimenteller Teil.

I. Allgemeine Arbeitsmethodik in der Chemie der Phosphinalkylene.

1. Darstellung von Phosphoniumsalzen.

Triphenylphosphoniumsalze kann man durch Umsetzung äquimolekularer Mengen eines Alkylhalogenids mit Triphenylphosphin darstellen.

Die Reaktionsbedingungen richten sich weitgehend nach der Natur der Halogenverbindungen. Die Umsetzung kann in Gegenwart eines Lösungsmittels ^{53,54,7)} (Erhitzen in Benzol, Toluol, Chloroform, Dimethylformamid u.a.) oder ohne Lösungsmittel ^{53,55)} durch einfaches Zusammengeben von Halogenid und Triphenylphosphin erfolgen. Die erhaltenen Salze werden zur Reinigung mit Benzol und Äther gewaschen oder aus Wasser oder Alkohol umkristallisiert. Oft ist es auch zweckmäßig, die Phosphoniumsalze in einem gut lösenden Solvens aufzunehmen und mit Äther oder Essigester wieder auszufällen.

Da viele Salze hygroskopisch sind oder dazu neigen, Lösungsmittel festzuhalten, müssen sie vor der weiteren Verwendung sorgfältig im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet werden.

53) G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958).

54) F. Kröhnke, Ber. dtsch. chem. Ges. 83, 293 (1950).

55) A. Michaelis und H. v. Soden, Liebigs Ann. Chem. 229, 295 (1885).

1.1. Methyl-triphenylphosphoniumbromid ⁵⁶⁾.

In einem Autoklaven löst man 100 g Triphenylphosphin in Benzol und gibt bei -10°C 50 g Methylbromid hinzu. Die Mischung läßt man zwei Tage bei Raumtemperatur stehen und saugt dann das abgeschiedene Salz ab. Nach dem Waschen mit Benzol und Äther sowie anschließendem Trocknen bei 120°C im Vakuum ist es für die Umsetzung genügend rein. Ausbeute: 101 g = 74,5% der Theorie. Fp.: $227-229^{\circ}\text{C}$.

1.2. Äthyl-triphenylphosphoniumbromid ⁵⁷⁾.

78 g (0,3 Mol) Triphenylphosphin werden im Bombenrohr zusammen mit 44 g (0,4 Mol) Äthylbromid fünfzehn Stunden auf 120°C erhitzt. Das rohe Äthyl-triphenylphosphoniumbromid wird mit Benzol ausgekocht und aus Wasser umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphor-pentoxid bei 120°C hat es einen Schmelzpunkt von $203-204^{\circ}\text{C}$. Ausbeute: 112 g = 90% der Theorie.

2. Darstellung der Phosphinalkylene.

Für ihre Umsetzung mit Bis-halogenverbindungen bzw. Bis-Tosylaten werden die Ylide (Triphenylphosphin-methylen und -äthylen) zweckmäßig salzfrei hergestellt, das heißt nach der Natriumamid- oder Natriumhydrid-Methode. Arbeitet man mit lithium-organischen Verbindungen als Base, so zerlaufen die nach der Ringschlußreaktion gebildeten cyclischen Phosphoniumsalze nach dem Absaugen häufig. Dagegen eignet sich diese Methode wegen ihrer Einfachheit zur Darstellung der cyclischen Phosphinalkylene.

56) G. Wittig und U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 (1954).

57) G. Wittig und D. Wittenberg, Liebigs Ann. Chem. 606, 1 (1957).

a. Natriumamid-Methode ⁵³⁾.

Aus einer Bombe kondensiert man Ammoniak in ein mit flüssiger Luft oder Methanol/Trockeneis gekühltes Schlenkrohr, das Natrium enthält. Das so vorgetrocknete Ammoniak wird in ein zweites Schlenkrohr überdestilliert, bis dieses 100 - 200 ml (je nach Größe des Ansatzes) enthält. Dann gibt man die zur Umsetzung erforderliche Menge fein geschnittenes Natrium und einige Körnchen Eisen-III-nitrat als Katalysator hinzu. Wenn die blaue Farbe der Lösung von Natrium in Ammoniak in das Grau des Natriumamids umgeschlagen ist, wird das sorgfältig getrocknete, fein pulverisierte Phosphoniumsalz zugegeben. Während und nach der Salzzugabe ist es vorteilhaft, intensiv mit einem Magnetrührer zu rühren, um eine möglichst quantitative Umsetzung zu erreichen. Man läßt das Ammoniak über ein Quecksilberventil vollständig abdampfen und entfernt die noch verbliebenen Gasreste an der Wasserstrahlpumpe. Der Rückstand wird mit 100 - 200 ml eines absoluten inerten Lösungsmittels durchgerührt und kurz aufgeköcht. Bei guter Löslichkeit des Ylids in dem betreffenden Solvens filtriert man über eine G₃-Fritte vom Ungelösten (Natriumhalogenid und nicht umgesetztes Phosphoniumsalz) ab. Schwerlösliche Ylide können in Suspension weiterverarbeitet werden.

b. Natriumhydrid-Methode.

Bei dieser Methode verwendet man NaH (20% Überschuß) als Base. Dieses wird in absolutem Tetrahydrofuran, dem man ein paar Tropfen absoluten Alkohol zugesetzt hat, suspendiert. Nach Zugabe der äquivalenten Menge Phosphoniumsalz erhitzt man je nach Art des Salzes vier bis zwölf Stunden. Dabei wird die Suspension mit einem Magnetrührer kräftig durchmischt. Wenn die Reaktion

beendet ist, filtriert man die Ylidlösung über eine G₃-Fritte vom Ungelösten ab.

c. Die metallorganische Methode ⁵⁶⁾.

Hier dienen Phenyllithium oder Butyllithium in absolutem Äther oder Tetrahydrofuran als ylidbildende Basen. Eine Suspension des feingepulverten quartären Phosphoniumhalogenids in Äther wird mit einem Äquivalent der Base bis zur vollständigen Umsetzung geschüttelt. Das Ende der Reaktion erkennt man bei Verwendung von Phenyllithium mit Hilfe des Gilman-Testes ⁵⁸⁾.

Sämtliche Reaktionen, bei denen mit Triphenylphosphinalkylenen gearbeitet wird, müssen wegen der Empfindlichkeit derselben unter strengstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß ausgeführt werden.

3. Autoxidation der Phosphinalkylene.

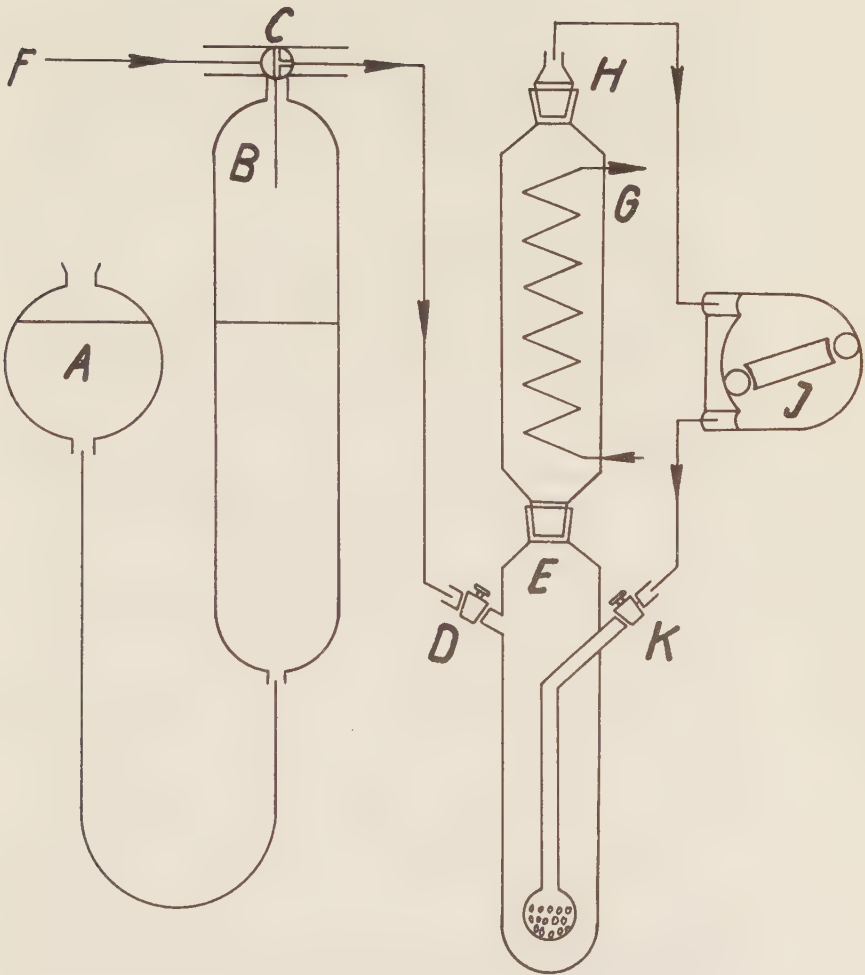
Die Versuchsanordnung zur Autoxidation ist auf Seite 65 dargestellt.

Die nach einer der unter 2. genannten Methode erhaltene Ylidlösung befindet sich im Oxidationsschlenkrohr E.

Die Apparatur wird zunächst unter Stickstoffschutz zusammengesetzt und dann über D mit der Sauerstoffbürette B verbunden. Als Sperrflüssigkeit dient Benzol. Vor Beginn der Autoxidation muß über die Hähne C und D für kurze Zeit Sauerstoff durch die Apparatur geleitet werden. Anschließend wird der Kreislauf bei K geschlossen und die Pumpe in Betrieb gesetzt. Unterbleibt die Verdrängung des Schutzgases aus der Apparatur, so ist der für die Reaktion erforderliche Sauerstoff stark mit Stickstoff verdünnt, was zu einer Verlängerung der Oxidationszeiten führt.

58) H. Gilman und F. Schulze, J. Amer. chem. Soc. 47, 2002 (1925).

Apparatur zur Autoxydation



A Niveaugefäß
B O₂-Vorratsbürette
C Dreiweghahn
D Anschluß d. O₂-Bürette
E Oxydationsgefäß

F Gaseinleitungsrohr
G Kühler
H Olive
I Pumpe
K Anschluß der Pumpe

Der Sauerstoffverbrauch kann an der Eichskala von B abgelesen werden. Hierbei ist zu beachten, daß vor und nach der Reaktion bei gleicher Temperatur abgelesen wird. Die während der exothermen Oxidation entstehende Reaktionswärme kann durch Kühlen von E abgeführt werden. Bei schwerlöslichen Yliden, die in Suspension oxidiert werden, empfiehlt es sich, während der Autoxidation magnetisch zu rühren.

4. Nachweis von Triphenylphosphin 59).

Beim Arbeiten mit Triphenylphosphin-alkylenen ist es oft von Bedeutung, rasch einen Nachweis auf Triphenylphosphin durchzuführen. Dies geschieht mit folgender Tüpfelreaktion: Auf ein Stückchen Filterpapier gibt man einige Tropfen der zu prüfenden Lösung, versetzt mit wenigen Tropfen einer 2%-igen benzolischen Lösung von p-Nitro-benzylchlorid und erwärmt die Probe kurze Zeit im Trockenschrank auf 100 - 120° C. Bei Anwesenheit von Triphenylphosphin bildet sich hierbei p-Nitro-benzyl-triphenylphosphoniumchlorid, aus dem nach Versetzen mit 2 n Natronlauge das leuchtend rote Triphenylphosphin-p-nitro-benzylen entsteht, das an der Luft einige Minuten beständig ist.

59) H.J. Bestmann und H. Schulz, Liebigs Ann. Chem. 674, 11 (1964).

II. Alicyclische Ringsysteme.

5.1. Cyclobutyl-triphenylphosphoniumbromid XIII.

Zu 60 mMol Triphenylphosphin-methylenlösung (aus 21 g Salz + 1,5 g Na) in absolutem Tetrahydrofuran läßt man 30 mMol (6,06 g) 1,3-Dibrombutan in ca. 30 ml Lösungsmittel langsam bei 50 - 60° C zutropfen. Während der Umsetzung soll das Reaktionsgemisch gut durchgerührt werden. Nach drei bis vier Stunden ist die Ylidfarbe fast vollständig verschwunden. Das entstandene Salzgemisch wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 84% der Theorie. Das reine Cyclobutyl-triphenylphosphoniumbromid erhält man durch zweimaliges Umkristallisieren aus sehr wenig Wasser.

Ausbeute: 5,8 g = 25% d. Th.

Fp.: 264-266° C.

Fp. Lit. ⁷⁾: 271° C.

Analyse: C₂₂H₂₂PBr

(397,10)

ber.: C 66,54%

H 5,54%

gef.: C 66,66%

H 5,71%

5.2. Benzylden-cyclobutan XIV.

4 g Cyclobutyl-triphenylphosphoniumsalz XIII wurden unter Stickstoffschutz in absolutem Tetrahydrofuran suspendiert und dazu unter Rühren die äquivalente Menge Butyllithiumlösung zugetropft. Nach 15 Minuten ist das Salz verschwunden und eine tiefrote Ylidlösung entstanden. Zu dieser gibt man die berechnete Menge Benzaldehyd (1,05 g) und rührt noch 30 Minuten weiter. Nach dieser Zeit ist die Lösung hellbraun gefärbt. Nun wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Als Rückstand verbleiben Lithiumbromid, Triphenylphosphinoxid und das Wittig-Produkt. Zur Beseitigung der Hauptmenge Triphenylphosphin-

oxid wird der Rückstand mit Äther ausgekocht, abfiltriert und das Lösungsmittel eingeengt. Das restliche Phosphin-oxid entfernt man durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid der Aktivität I. Die Säule wird mit Äther eluiert und die erhaltene Lösung des Olefins fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 0,87 g = 60,5% d. Th.

Kp.: 116°/21 mm.

Kp.Lit.⁸⁾: 62-63°/0,6 mm.

Analyse: C₁₁H₁₂

(144,11)

ber.: C 91,67% H 8,32%

gef.: C 91,37% H 8,31%

IR-Spektrum: C=C (Deformationsschwingung) 1663 cm⁻¹.

NMR-Spektrum: >C=CH- 3,88 τ (Quintett); -CH₂-CH₂-CH₂- 8,01 τ (Multiplett); -CH₂-CH₂-C= 7,1 τ (Multiplett); Phenylprotonen bei 2,73 τ .

5.3. Osmiumtetroxid-Natriumperjodat-Spaltung des Benzyliden-cyclobutans XIV⁶⁰⁾.

290 mg XIV werden in 15 ml aldehydfreiem Tetrahydrofuran und 5 ml Wasser gelöst und nach Zugabe von 15 mg Osmiumtetroxid einige Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich das Gemisch dunkelbraun färbt. Im Verlauf von 60 Minuten gibt man 1,2 g fein pulverisiertes Natriumperjodat hinzu und rührt weitere 90 Minuten. Nach dieser Zeit hat sich das Reaktionsgemisch unter Abscheidung eines voluminösen Niederschlages entfärbt. Man extrahiert mehrmals mit Äther und rührt die vereinigten Auszüge (insgesamt ca. 150 ml) eine Stunde mit einer Lösung von 1,2 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 5 ml konzentrierter Schwefelsäure, 7,5 ml

60) R. Pappo, D.S. Allen, Jr., R.U. Lemieux und W.S. Johnson, J. org. Chem. 21, 478 (1956).

Wasser und 35 ml Äthanol. Danach wird das Zweiphasengemisch auf 50 ml eingengt und der Niederschlag abgesaugt.

Die Chloroform-Lösung wird auf einer mit Al_2O_3 G beschichteten Dünnschichtplatte aufgetragen. Laufmittel ist Benzol/Chloroform im Verhältnis 9/1. Als Vergleichssubstanzen wurden die 2,4-Dinitrophenylhydrazone von Benzaldehyd und Cyclobutanon aufgetragen. Der Vergleich der R_F -Werte bestätigte die Identität des Olefins XIV.

6.1. 2-Methyl-triphenylphosphoniumbromid XV.

Nach der Natriumhydrid-Methode wurde eine Lösung von 60 mmol Triphenylphosphin-methylen (aus 21 g Salz + 1,7 g NaH) in absolutem Tetrahydrofuran hergestellt. Zu dieser läßt man langsam bei 60°C unter ständigem Rühren 30 mmol (6,48 g) 1,3-Dibrombutan zutropfen. Nach 5 bis 6 Stunden ist die intensive Ylidfarbe verschwunden und eine schwach gelb gefärbte Lösung entstanden. Das Salzgemisch wird abgesaugt und sorgfältig über Phosphorpentoxid getrocknet. Die Ausbeute beträgt 17 g (73,6% der Theorie).

Zur Reindarstellung des Salzes XV wurde eine kleine Probe aus Wasser umkristallisiert.

Fp.: $246-248^\circ\text{C}$.

Analyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{PBr}$ (411,11)

ber.: C 67,19% H 5,84%

gef.: C 67,82% H 6,15%

6.2. 2-Methyl-benzyliden-cyclobutan XVI.

Zu der aus 16 g Salzgemisch (XIV und Methyl-phosphoniumsalz) in absolutem Tetrahydrofuran hergestellten Ylidlösung gibt man die äquivalente Menge frisch destillierten Benzaldehyds (4,4 g). Nach 15 Minuten ist die tiefrote Ylidfarbe verschwunden und die Reaktion beendet. Das

Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand zur Beseitigung der Hauptmenge Triphenylphosphinoxid in kaltem Äther gelöst.

Überschüssiger Benzaldehyd wird durch Schmelze mit einer wässrigen Eisulfidlösung entfernt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels kann das 7-Methyl-benzyliden-cyclopentan durch fraktionierte Destillation vom gleichzeitig gebildeten Styrol abgetrennt werden.

Ausbeute: 1,52 g = 46% d. Th.

Kp.: 112°/18 mm.

Analyse: $C_{12}H_{14}$ (158,12)

ber.: C 91,14% H 8,84%

gef.: C 90,83% H 8,92%

Molekulargewicht ber.: 158,12 gef.: 160,7

IR-Spektrum: $\lambda_{max.} = 2,93 \mu$ und $2,90,5 \mu$.

IR-Spektrum: C=C (Deformationschwingung) 1668 cm^{-1} .

NMR-Spektrum: $\Delta^2\text{-CH-}$ 3,05 τ (Quintett); $\Delta^2\text{-CH}_2$ cis-2,85 τ und trans-2,76 τ ; Phenylprotonen bei 2,8 τ .

7.1. Cyclopentyl-triphenylphosphoniumbromid VIII.

Aus 60 mmol (21 g) Methyl-triphenylphosphoniumbromid wird nach der Natriumamid-Methode eine Ylidlösung in absolutem Tetrahydrofuran hergestellt. Dazu tropft man bei 50-60° C langsam unter Rühren 30 mmol (6,43 g) 1,4-Dibrombutan.

Nach 6 - 7 Stunden ist die Reaktion beendet und die Lösung schwach orange gefärbt.

Man filtriert ab und gewinnt das Salogemisch in 91,5% iger Ausbeute. Durch Umkristallisieren aus Wasser wird reines Cyclopentyl-triphenylphosphoniumbromid VIII erhalten.

Ausbeute: 10,8 g = 88,0% d. Th.

Fp.: 263° C.

Fp.Lit.⁶¹⁾: 261-163° C.

Analyse: C₂₃H₂₄PBr

(411,11)

ber.: C 67,17%

H 5,88%

gef.: C 67,00%

H 5,59%

7.2. Cyclopentanon XVIII und 2-Cyclopentyliden-
cyclopentanon-1 XIX.

Das nach der Natriumamid-Methode aus Salz XVII (12,4 g Salz + 0,75 g Na) gewonnene Ylid ist in absolutem Äther mit tiefroter Farbe löslich.

Durch diese Ylidlösung leitet man nun einen Sauerstoffstrom bis die rote Farbe verschwunden und eine hellgelbe Lösung entstanden ist. Nach 30 Minuten ist die exotherme Reaktion beendet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand der Kugelrohrdestillation unterworfen. Man gewinnt zwei Fraktionen, die jeweils noch mit etwas Triphenylphosphin verunreinigt sind. Es wurden deshalb die entstandenen Ketone mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin gefällt und die Hydrazone durch Umkristallisieren aus Alkohol bzw. Eisessig gereinigt.

Erste Fraktion: Cyclopentanon XVIII

Ausbeute: 1 g DNP = 320 mg Cyclopentanon = 12,6% d.Th.

Fp.: 140-142° C.

Fp.Lit.⁶²⁾: 144-146° C.

Zweite Fraktion: 2-Cyclopentyliden-cyclopentanon-1 XIX.

Ausbeute: 500 mg = 22,2% d. Th.

Fp.DNP: 221-223° C (Zers.).

Fp.DNP,Lit.⁶³⁾: 232° C (Zers.).

61) U. Schöllkopf, Dissertation Tübingen (1956).

62) Organic Compounds (1960), S. 84.

63) G. Hesse und H. Maurer, Liebigs Ann. Chem. 658, 37 (1962).

Analyse des DNP: $C_{16}H_{18}N_4O_4$ (330,33)

ber.: C 57,93% H 5,64% N 16,3%

gef.: C 58,18% H 5,49% N 16,9%

Die Identität der beiden Reaktionsprodukte wurde durch Dünnschichtchromatographie an Kieselgel G mit Benzol/
Chloroform (9:1) als Laufmittel festgestellt. Als Vergleichssubstanzen wurden die 2,4-Dinitro-phenylhydrazone der auf anderem Weg hergestellten Ketoverbindungen aufgetragen.

Die geringere Ausbeute ist eine Folge der Zerstörung des Ylids durch die bei der Reaktion gebildeten Hydroxylionen sowie der Inanspruchnahme eines Mols Ylid zur Bildung des Carbanions.

8.1. Cyclohexyl-triphenylphosphoniumhalogenid XX.

Zu 60 mMol einer Lösung von Triphenylphosphin-methylen (aus 21 g Salz + 1,5 g Na) in absolutem Tetrahydrofuran läßt man unter Rühren langsam 30 mMol einer Lösung 1,5-Dihalogenpentan bzw. einer Lösung des Ditosylates von 1,5-Pentandiol zutropfen. Die Temperatur beträgt 50 - 60° C. Nach beendeter Reaktion ist die Suspension schwach gelb gefärbt. Das entstandene Salzgemisch wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Tabelle 8 gibt die Reaktionsdauer und die Ausbeuten an Cyclohexyl-phosphoniumsalz XX (im Gemisch mit Methylsalz) bei Umsetzung mit Pentanderivaten, die verschiedene funktionelle Gruppen enthalten, wieder.

Tabelle 8: Umsetzung von Triphenylphosphin-methylen mit 1,5-Dihalogenpentan sowie dem Ditosylat des 1,5-Pentandiols

Ausgangsverb.	eingesetzte Menge in g	Reakt.dauer in Std.	% Ausbeute Phosph.salz XX
Cl-(CH ₂) ₅ -Cl	4,22	24	65
Br-(CH ₂) ₅ -Br	6,9	7	93
J-(CH ₂) ₅ -J	9,71	1	67
TsO-(CH ₂) ₅ -OTs	12,36	10	83

Infolge der Leichtlöslichkeit des Cyclohexyl-triphenylphosphonium-chlorids bzw. -p-toluolsulfonats lassen sich diese nicht durch Umkristallisieren aus Wasser rein darstellen. Auch bei dem betreffenden -jodid gelingt die Trennung nur sehr schwierig, so daß es sich empfiehlt, diese Salze im Gemisch mit dem nebenher gebildeten Methyltriphenylphosphoniumsalz weiter umzusetzen.

Sehr gut gelingt dagegen die Reindarstellung des Cyclohexyl-triphenylphosphoniumbromids durch zweifaches Umkristallisieren aus Wasser.

Ausbeute: 11,3 g = 88,6% d. Th.

Fp.: 267-269° C.

Fp.Lit.: 255-259° C⁶⁴⁾.

Analyse: C₂₄H₂₆PBr (425,36)

ber.: C 67,78% H 6,16%

gef.: C 67,66% H 6,10%

8.2. Benzyliden-cyclohexan XXII.

Mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak wird aus 20 mmol der verschiedenen Cyclohexyl-triphenylphosphonium-halogenide

64) H.J. Bestmann und O. Kratzer, Chem. Ber. 96, 1902 (1963).

bzw. dem -p-toluolsulfonat das Triphenylphosphin-cyclohexylen hergestellt und zu dessen tiefroter Lösung in absolutem Tetrahydrofuran die berechnete Menge Benzaldehyd (2,12 g) zugegeben. Nach 15 Minuten ist die Ylidfarbe verschwunden und eine hellbraune Lösung entstanden. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mit Äther ausgekocht. Nach dem Abtrennen des Triphenylphosphinoxids an einer Al_2O_3 -Säule (neutral) der Aktivität I wird fraktioniert destilliert. Die Ausbeuten an Wittig-Produkt sind veränderlich mit der Art des Anions im eingesetzten Phosphoniumsalz XX.

Tabelle 9: Umsetzung von Benzaldehyd mit Triphenylphosphin-cyclohexylen, das aus den in Tabelle 8 aufgeführten Salzen gewonnen wurde

Cyclohexyl-Triphenylphosphonium-	Eingesetzte Menge in g	% Ausbeute an Wittig-Produkt XXII
- chlorid	7,63	50
- bromid	8,52	67
- jodid	9,46	50
- p-toluolsulfonat	10,34	89

Kp.: 127-129°/16 mm. Kp.Lit.⁶¹⁾: 123°/14 mm.

Analyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ (172,27)

ber.: C 90,84% H 9,38%

gef.: C 90,64% H 9,36%

UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max.}} = 243 \text{ m}\mu$.

IR-Spektrum: C=C (Deformationsschwingung) 1650 cm^{-1} .

NMR-Spektrum: >C=CH- 3,72 τ (Singulett); $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C=}$ breites Signal bei 7,7 τ ; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ breites Signal bei 8,47 τ ; Phenylprotonen bei 2,76 τ .

8.3. Cyclohexanon XXI.

Eine Lösung von 10 mMol Triphenylphosphin-cyclohexylen (aus 4,26 g Phosph.bromid XX + 0,35 g Na) in absolutem Tetrahydrofuran wurde der Autoxidation unterworfen. Nach 10 Minuten ist die exotherme Reaktion beendet und die Lösung hellbraun gefärbt.

Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand in wenig Äthanol gelöst und das Cyclohexanon mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin gefällt. Umkristallisieren aus Alkohol.

Ausbeute: 2 g DNP = 0,77 g Cyclohexanon = 71,8% d. Th.

Fp.: 158-160° C.

Fp.Lit.⁶⁵⁾: 160-162° C.

Der Mischschmelzpunkt mit authentischem Material zeigte keine Depression.

9.1. Cycloheptyl-triphenylphosphoniumbromid XXIII.

Die Umsetzung von 30 mMol (7,32 g) 1,6-Dibromhexan mit einer Lösung von 60 mMol Triphenylphosphin-methylen (aus 21 g Salz + 1,5 g Na) in absolutem Benzol analog 5.1. führt nach 10 bis 12 Stunden in 89%-iger Ausbeute zu einem Salzgemisch.

Aus diesem erhält man nach Umkristallisieren aus Wasser das reine Cycloheptyl-phosphoniumsalz.

Ausbeute: 7,5 g = 56,8% d. Th.

Fp.: 209-211° C.

Analyse: C₂₅H₂₈PBr (439,38)

ber.: C 68,34% H 6,4%

gef.: C 68,38% H 6,7%

65) Organic Compounds (1960), S. 86.

9.2. Cycloheptanon XXIV.

Aus 20 mMol (8,8 g) Salz XXIII gewinnt man nach der Natriumamid-Methode (0,5 g Na) das Triphenylphosphin-cycloheptylen. Dieses wird in absolutem Tetrahydrofuran gelöst, über eine G_3 -Fritte in ein Oxidationsschlenkrohr filtriert und der Autoxidation unterworfen. Nach 30 Minuten ist die tiefrote Ylidfarbe verschwunden und die exotherme Reaktion beendet.

Das Lösungsmittel wurde abgezogen und die Hauptmenge Triphenylphosphinoxid durch Lösen in kaltem Äther beseitigt. Durch fraktionierte Destillation erhält man das reine Cycloheptanon.

Ausbeute: 1,35 g = 61,4% d. Th.

Kp.: 62-64°/13 mm. Kp.Lit.⁶⁶⁾: 178,5°/742 mm.

Analyse: $C_7H_{12}O$ (112,17)

ber.: C 74,95% H 10,78%

gef.: C 74,63% H 10,80%

Der Schmelzpunkt des 2,4-Dinitro-phenylhydrazons beträgt 143-144° C.

Lit.Fp.⁶⁷⁾: 147-148° C.

Der Mischschmelzpunkt mit der authentischen Verbindung zeigte keine Depression.

III. Heterocyclische Ringsysteme.

10.1. Tetrahydropyranyl-triphenylphosphoniumbromid XXV.

Langsames Zutropfen von 30 mMol (6,96 g) Bis-(2-bromäthyl)-äther zu einer auf 60° C erwärmten Lösung von 60 mMol Triphenylphosphin-methylen (aus 21 g Salz + 1,5 g Na) in absolutem Tetrahydrofuran gibt nach 6 Stunden in 96%-iger Ausbeute ein Salzgemisch.

66) Beilstein, Handbuch d. org. Chemie. Bd. VII, S. 13.

67) Organic Compounds (1960), S. 88.

Umkristallisieren aus wenig Wasser liefert reines Tetrahydropyranyl-phosphoniumsalz.

Ausbeute: 11,8 g = 93% d. Th.

Fp.: 262-264° C.

Analyse: $C_{23}H_{24}OPBr$ (427,34)

ber.: C 64,64% H 5,66%

gef.: C 64,71% H 6,02%

10.2. Benzyliden-tetrahydropyran XXVII.

20 mmol (8,54 g) Phosphoniumsalz XXV wurden nach der Natriumamid-Methode (0,5 g Na) in das Ylid überführt und mit dessen tieferer Lösung in absolutem Tetrahydrofuran eine Wittig-Reaktion mit 2,12 g Benzaldehyd durchgeführt.

Nach Beendigung der Umsetzung wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Äther ausgekocht. Zur Beseitigung von überschüssigem Benzaldehyd schüttelt man die ätherische Phase mit einer wässrigen Bisulfitlösung. Dann wird über Natriumsulfat getrocknet und auf ca. 5 ml eingeengt. Dieses Volumen wurde zur Abtrennung des restlichen Triphenylphosphinoxids auf eine Al_2O_3 -Säule (neutral) der Aktivität I gegeben. Man eluiert mit Äther. Die fraktionierte Destillation des Eluats liefert Benzyliden-tetrahydropyran.

Ausbeute: 1,95 g = 56% d. Th.

Kp.: 129-130,5°/14 mm.

Analyse: $C_{12}H_{14}O$ (174,24)

ber.: C 82,73% H 8,10%

gef.: C 82,52% H 8,09%

UV-Spektrum: $\lambda_{max} = 245 m\mu$.

IR-Spektrum: C=C (Deformationsschwingung) $1650 cm^{-1}$.

NMR-Spektrum: $>C=CH-$ 3,69 τ (Singulett); $-CH_2-\dot{C}=$ 7,65 τ (Multipllett); $-CH_2-O-CH_2-$ 6,34 τ (Multipllett); Phenylprotonen bei 2,77 τ .

10.3. Tetrahydropyranon XXVI.

Dieser Versuch sollte lediglich den Nachweis für das Entstehen des Tetrahydropyranons durch die Autoxidation des Triphenylphosphin-tetrahydropyranyls liefern.

2 mMol (0,85 g) Salz XXV werden nach der Natriumamid-Methode (0,05 g Na) in das Ylid überführt. Dieses in absolutem Tetrahydrofuran gelöst, von Unlöslichem abfiltriert und anschließend bei Raumtemperatur oxidiert. Dann wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Äthanol aufgenommen und das Keton mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin gefällt. Umkristallisieren aus Eisessig.

Fp.: 180-181° C. Fp.Lit.⁶⁸⁾: 186-188° C.

Analyse des DNP: $C_{11}H_{12}N_4O_5$ (280,00)

ber.: C 47,13% H 4,31% N 19,99%

gef.: C 47,23% H 4,46% N 19,44%

Ein weiterer Beweis konnte durch die Dünnschichtchromatographie erbracht werden. Eines der 2,4-Dinitro-phenylhydrazone der bei der Osmiumtetroxid-Natriumperjodat-Spaltung von Benzyliden-tetrahydropyran gewonnenen Produkte hat den gleichen R_F -Wert wie das durch Oxidation des Triphenylphosphin-tetrahydropyranyls erhaltene, womit dessen Identität sichergestellt ist.

11.1. Tetrahydrothiopyranyl-triphenylphosphoniumbromid XXVIII.

Zu einer Lösung von 60 mMol Triphenylphosphin-methylen (aus 21 g Salz + 1,5 g Na) in absolutem Benzol läßt man unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 30 mMol (7,36g) Bis-(2-bromäthyl)-thioäther zutropfen. Nach 24 Stunden ist die erhaltene Suspension fast farblos und die Umsetzung beendet. Das Salzgemisch wurde abfiltriert und

68) J.W. Baker, J. chem. Soc. [London] 1944, 296.

getrocknet. Die Ausbeute beträgt 96% d. Th.

Durch Umkristallisieren aus Wasser gewinnt man das reine Tetrahydrothiopyranyl-phosphoniumsalz.

Ausbeute: 4,8 g = 36,2% d. Th.

Fp.: 293-296° C (Zersetzung).

Analyse: $C_{23}H_{24}SPBr$ (443,17)

ber.: C 62,33% H 5,42%

gef.: C 61,80% H 5,90%

11.2. Benzyliden-tetrahydrothiopyran XXIX.

10 mmol (4,4 g) Salz XXVIII wurden in absolutem Tetrahydrofuran suspendiert und unter Rühren die äquivalente Menge Butyllithium zugetropft. Nach 30 Minuten hat sich das Phosphinalkylen gebildet, das nun mit 1,06 g frisch destilliertem Benzaldehyd versetzt wird. Die Aufarbeitung erfolgt analog 10.2.

Ausbeute: 1,4 g = 73,7% d.Th.

Kp.: 150°/13 mm.

Analyse: $C_{12}H_{14}S$ (190,16)

ber.: C 75,79% H 7,36%

gef.: C 75,48% H 7,63%

Molekulargewicht ber.: 190,16 gef.: 197,2

IR-Spektrum: C=C (Deformationsschwingung) 1649 cm^{-1} .

NMR-Spektrum: $>C=CH-$ 3,71 τ (Singulett); Ring- CH_2 7,39 τ (Singulett); Phenylprotonen bei 2,82 τ .

IV. Spirocyclische Verbindungen.

12.1. Spiro-[3,3,0]-heptanyl-triphenylphosphoniumbromid XXX.

Zur Umsetzung gelangen 60 mMol Triphenylphosphin-methylenlösung (aus 21 g Salz + 1,7 g NaH) in absolutem Benzol und 30 mMol (7,36 g) 1,1-Bis-(brommethyl)-cyclobutan. Die Reaktionszeit beträgt 30 Stunden. Während dieser Zeit wird das Gemisch auf 60° C erhitzt. Die Endfarbe ist orange. Man saugt das entstandene Salzgemisch ab und trocknet über Phosphorpentoxid. Die Ausbeute beträgt 70% d. Th. Vorsichtiges Umkristallisieren aus wenig Wasser liefert das reine Spiro-[3,3,0]-heptanyl-triphenylphosphoniumbromid.

Ausbeute: 5,7 g = 43,5% d. Th.

Fp.: 188-190° C.

Analyse: C₂₅H₂₆PBr (437,03)

ber.: C 68,68% H 5,95%

gef.: C 68,75% H 6,34%

12.2. Benzylden-spiro-[3,3,0]-heptan XXXI.

5,5 g Salz XXX werden in absolutem Tetrahydrofuran mit der äquivalenten Menge Butyllithium in das Ylid überführt. Nach Zugabe von 1,34 g Benzaldehyd rührt man die sich schnell entfärbende Reaktionslösung noch 30 Minuten weiter.

Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mit Äther ausgekocht. Da sich Triphenylphosphinoxid teilweise in Äther löst, läßt man zu dessen Beseitigung die eingengte ätherische Lösung über eine Al₂O₃-Säule (neutral) der Aktivität I laufen und eluiert mit dem Lösungsmittel. Durch Abdampfen desselben und anschließende fraktionierte

Destillation gewinnt man das Benzyliden-spiro-[3,3,0]-heptan.

Ausbeute: 1,7 g = 73,3% d. Th.

Kp.: 91°/0,5 mm.

Analyse: C₁₄H₁₆ (184,14)

ber.: C 91,31% H 8,69%

gef.: C 91,35% H 8,73%

UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max.}}$ = 257,5 m μ .

IR-Spektrum: C=C (Deformationsschwingung) 1670 cm⁻¹.

NMR-Spektrum: >C=CH- 3,94 τ (Quintett); -CH₂-CH₂-CH₂-8,08 τ (Multiplett); $\equiv$ C-CH₂-C $\equiv$ 7,15 τ (Dublett)
 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ J = 9Hz; Phenylprot. bei 2,81 τ .

12.3. Katalytische Hydrierung von XXXI zum Benzyl-spiro-[3,3,0]-heptan XXXII.

In die nach der Dichtigkeitsprüfung kurze Zeit offen gehaltene, trockene Hydrierbirne bringt man 100 mg Platin-oxid und fügt dazu die Lösung von 1 g Benzyliden-spiro-[3,3,0]-heptan XXXI in 25 ml absolutem Methylalkohol, derart, daß der Katalysator vollständig bedeckt ist. Nun leitet man Wasserstoff durch bis die Luft in der Hydrierbirne und den Zuleitungen verdrängt ist. Vorher hat man den Gasometer und dessen Zuleitungen ebenfalls mit Wasserstoff gefüllt. Dann wird die Verbindung mit der Wasserstoffflasche gelöst, der Stand des Gases abgelesen und die Schüttelente in Gang gebracht. Nach 20 Minuten ist die Reaktion beendet und die Lösung hat die für die Hydrierung einer Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff (122 cm³) aufgenommen. Da sowohl eingesetztes Olefin als auch das Lösungsmittel rein vorlagen, genügte es, dieses abzu-destillieren, um das Hydrierungsprodukt rein zu erhalten.

Analyse: $C_{14}H_{18}$ (186,14)

ber.: C 90,33% H 9,67%

gef.: C 90,33% H 9,81%

12.4. Synthese des Benzyl-spiro-[3,3,0]-heptans XXXV.

12.4.1. Spiro-[3,3,0]-heptan-carbonsäurechlorid XXXIII.

27,6 g Spiro-[3,3,0]-heptan-carbonsäure ²³⁾ werden in einem Rundkolben, der einen Rückflußkühler trägt, mit 36 g Thionylchlorid übergossen und unter Feuchtigkeitsausschluß in einem Wasserbad auf 80° C erhitzt. Nach 2 Stunden ist die kräftige Gasentwicklung beendet. Man gießt das abgekühlte Gemisch in einen Fraktionierkolben über und destilliert das überschüssige Thionylchlorid auf lebhaft siedendem Wasserbade ab. Durch weitere Destillation im Vakuum wurde das reine Säurechlorid vom Siedepunkt 35°/0,4 mm erhalten.

Kp.Lit.²⁷⁾: 72-73°/10 mm.

Ausbeute: 28,5 g = 90% d. Th.

12.4.2. Phenyl-spiro-[3,3,0]-heptanyl-keton XXXIV.

In einem Dreihalskolben mit Rührer und Tropftrichter legt man 27 g Aluminiumchlorid in 100 ml absolutem Benzol vor. Zu dieser Suspension gibt man unter Eiskühlung langsam 28 g Spiro-[3,3,0]-heptan-carbonsäurechlorid XXXIII und läßt die Mischung 30 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Zur Zerlegung des Aluminiumchlorid-Keton-Komplexes wird vorsichtig auf Eiswasser gegossen und eventuell ausgeschiedenes Aluminiumhydroxid mit etwas konzentrierter Salzsäure wieder in Lösung gebracht. Dann trennt man die organische Schicht in einem Scheidetrichter ab und extrahiert noch zweimal mit Benzol. Die vereinigten Extrakte werden nun sorgfältig mit Wasser, 2%-iger Natronlauge und dann wieder

mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen zieht man das Lösungsmittel ab und unterwirft den Rückstand der fraktionierten Destillation.

Kp.: $104^{\circ}/0,4$ mm.

Ausbeute: 17 g = 48% d. Th.

Analyse: $C_{14}H_{16}O$ (200,14)

ber.: C 84,01% H 7,99%

gef.: C 83,68% H 8,17%

12.4.3. Benzyl-spiro-[3,3,0]-heptan XXXV.

Amalgamiertes Zink: 12,5 g Zinkspäne, 0,65 g Quecksilber-II-chlorid, 0,65 ml konzentrierte Salzsäure und 12,5 ml Wasser werden 5 Minuten kräftig durchgerührt. Dann dekantiert man die Flüssigkeit ab, bedeckt das Metall mit einer Mischung von 6,2 ml Wasser und 31 ml konzentrierter Salzsäure und verwendet es sofort weiter.

Clemensen-Reduktion: Zu 12,5 g amalgamiertem Zink gibt man 10 g Keton XXXIV und eine Mischung von 6,5 ml Wasser und 31 ml konzentrierter Salzsäure. Dann wird das Gemisch in einem Kolben mit Rückflußkühler zu lebhaftem Sieden erhitzt. Nach je einer Stunde fügt man noch je 2 ml konz. Salzsäure zu. Nach 6 Stunden ist das Zink fast vollständig in Lösung gegangen. Nun wird mit Benzol ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und anschließend fraktioniert destilliert. Bei $77^{\circ}/0,4$ mm geht das Benzyl-spiro-[3,3,0]-heptan über.

Ausbeute: 7 g = 84% d. Th.

Analyse $C_{14}H_{18}$ (186,14)

ber.: C 90,33% H 9,67%

gef.: C 90,33% H 9,81%

V. Bicyclische Ringsysteme.

13. 3-Benzyliden-6,6-bisphenyl-(bicyclo-[3,1,0]-hexan) XXXVIII.

Ringschluß:

20 mMol (7,4 g) 1,1-Bisphenyl-cis-2,3-bis-(brommethyl)-cyclopropan wurden in 300 ml absolutem Benzol gelöst. Dazu läßt man eine Lösung von 40 mMol Triphenylphosphin-methylen (aus 14 g Salz + 1,0 g Na) in absolutem Benzol bei 60° C unter ständigem Rühren zutropfen. Während ein weißer Niederschlag ausfällt, bildet sich eine tiefrote Lösung. Da nach 72-stündiger Reaktion keine Entfärbung eintrat, wurde die Reaktion abgebrochen und das Salzgemisch abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute betrug 8,2 g, das sind 37,7% der Theorie.

Das Phosphoniumsalz XXXVIII ließ sich nicht durch Umkristallisieren aus Wasser von dem als Nebenprodukt anfallenden Methyl-triphenylphosphoniumbromid abtrennen.

Wittig-Reaktion:

Aus 8,2 g Salzgemisch werden mit 0,42 g Natriumhydrid in absolutem Tetrahydrofuran die Ylide hergestellt und die Wittig-Reaktion mit 1,11 g frisch destilliertem Benzaldehyd durchgeführt. Nach 30 Minuten ist die Umsetzung beendet und die Lösung hellgelb gefärbt. Nun wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand zur Beseitigung des Triphenylphosphinoxids in Äther gelöst. Das als Nebenprodukt gebildete Styrol ließ sich durch Kugelrohrdestillation im Vakuum entfernen. Das reine Wittig-Produkt XXXVIII erhält man durch Lösen des Kugelrohrrückstandes in wenig Chloroform und Ausfällen mit Methanol.

Ausbeute: 1,5 g = 62% d. Th.

Fp.: 62-63° C.

Analyse: $C_{25}H_{22}$ (322,25)

ber.: C 93,17% H 6,83%

gef.: C 92,98% H 7,12%

Molekulargewicht ber.: 322,25 gef.: 322 (Molekularpeak
des Massenspektrums).

14. 4-Benzyliden-bicyclo[3,2,0]heptan XLI.

Ringschluß:

60 mMol Triphenylphosphin-methylen (aus 21 g Salz + 1,5 g Na) in absolutem Tetrahydrofuran setzt man bei 60° C mit einer Lösung von 30 mMol (11,88 g) des Ditosylates von Cis-1,2-bis-(hydroxymethyl)-cyclobutan um.

Nach 18-stündiger Reaktionsdauer ist die Lösung rot gefärbt und ein öliges Niederschlag entstanden. Gibt man zu diesem solange Butyllithium zu, bis keine Farbvertiefung mehr auftritt, so beginnt nach ca. 15 Minuten das Salzgemisch auszufallen. Zur vollständigen Umsetzung wurden noch weitere 2 Stunden gerührt.

Wittig-Reaktion:

Das beim Ringschluß entstandene Salzgemisch wurde nicht abfiltriert, sondern sofort in Suspension weiterverarbeitet. Mit der äquivalenten Menge Butyllithium (60 mMol) erhält man die tiefrote Lösung des Triphenylphosphin-bicyclo-[3,2,0]heptanylens, der solange frisch destillierter Benzaldehyd zugesetzt wird, bis die Ylidfarbe verschwunden ist (Verbrauch ca. 6 ml). Nach 30 Minuten ist die Umsetzung beendet. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand zur Beseitigung des Triphenylphosphinoxids fraktioniert in kaltem Äther gelöst. Durch fraktionierte Destillation kann man das 4-Benzyliden-bicyclo[3,2,0]-heptan von gleichzeitig gebildetem Styrol abtrennen.

Ausbeute: 3,6 g = 65,2% d. Th.

Kp.: 136°/13 mm.

Analyse: $C_{14}H_{16}$ (184,14)

ber.: C 91,31% H 8,69%

gef.: C 91,10% H 8,80%

IR-Spektrum: C=C (Deformationsschwingung) 1655 cm^{-1} .

NMR-Spektrum: $>C=CH-$ 3,45 τ (Singulett); Ringprotonen zwischen 7,1 τ - 8,2 τ (Multipletts); Phenylprotonen bei 2,71 τ .

15. 2-Benzyliden-bicyclo-[4,3,0]-nonan XLIV.

Ringschluß:

Die Umsetzung von 60 mMol Triphenylphosphin-methylen (aus 21 g Salz + 1,5 g Na) in absolutem Benzol mit 30 mMol (8,1 g) Cis-1,2-bis-(brommethyl)-cyclohexan führt beim Erwärmen der Reaktionslösung auf 70° nach sieben Stunden zum Salzgemisch. Die Ausbeute beträgt 77% der Theorie. Durch Umkristallisieren aus Wasser erhält man kein einheitliches Produkt. Es empfiehlt sich deshalb, für weitere Umsetzungen das Salzgemisch einzusetzen und erst dessen Reaktionsprodukte zu trennen.

Wittig-Reaktion:

19 g Salzgemisch, das äquimolekulare Mengen Bicyclo-[4,3,0]-nonanyl-triphenylphosphoniumbromid und Methylphosphoniumsalz enthält, wird mit 46 mMol Butyllithium in absolutem Tetrahydrofuran in die entsprechenden Ylide überführt. Nun gibt man 4,9 g Benzaldehyd hinzu, wobei unter exothermer Reaktion sofort eine Aufhellung der Reaktionslösung eintritt. Nach 30 Minuten ist die Umsetzung beendet. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand in kaltem Äther gelöst, wobei der größte Teil Triphenylphosphinoxid ungelöst bleibt. Man erhält ein Gemisch des gewünschten Wittig-Produktes mit Styrol und etwas Triphenylphosphinoxid.

Die Trennung gelingt durch fraktionierte Destillation.

Ausbeute: 1,52 g = 31% d. Th.

Kp.: 105°/0,5 mm.

Analyse: C₁₆H₂₀ (212,16)

ber.: C 90,59% H 9,42%

gef.: C 90,20% H 9,49%

IR-Spektrum: C=C (Deformationsschwingung) 1648 cm⁻¹.

NMR-Spektrum: >C=CH- 3,8τ (Quintett); Ringprotonen bilden breite Signale bei 7,64τ, 8,05τ und 8,65τ; Phenylprotonen bei 2,9τ.

16. 2-Benzyliden-bicyclo[4,3,0]nona-5-en XLV.

Ringschluß:

Die Umsetzung wird analog 15. durchgeführt. Als Ausgangsverbindung dient das Cis-1,2-bis-(brommethyl)-cyclohexa-3-en (8,04 g). Reaktionsdauer 20 Stunden. Die Ausbeute an Salzgemisch beträgt 79% der Theorie. Auch hier läßt sich durch Umkristallisieren aus Wasser keine Trennung herbeiführen.

Wittig-Reaktion:

Aus 19 g Salzgemisch werden mit 46,2 mmol Butyllithium in absolutem Tetrahydrofuran die Ylide hergestellt und damit die Wittig-Reaktion mit 4,66 g Benzaldehyd ausgeführt. Nach oben angegebener Aufarbeitung erhält man das reine 2-Benzyliden-bicyclo[4,3,0]nona-5-en.

Ausbeute: 1,44 g = 29,6% d. Th.

Kp.: 186°/17 mm.

Analyse: C₁₆H₁₈ (210,16)

ber.: C 91,43% H 8,56%

gef.: C 91,28% H 8,60%

IR-Spektrum: C=C (Deformationsschwingung) 1657 cm^{-1} .

NMR-Spektrum: >C=CH- 3,67 τ (Quintett); -CH=CH- 4,4 τ (Triplett); Ringprotonen bilden breite Signale bei 7,6 τ und 8,03 τ ; Phenylprotonen bei 2,81 τ .

17. 7-Benzyliden-9-oxa-bicyclo-[3,3,1]-nonan XLVII.

Ringschluß:

Durch langsames Zutropfen von 22 mMol (5,98 g) Cis-2,6-bis-(brommethyl)-tetrahydropyran zu einer Lösung von 44 mMol Triphenylphosphin-methylen (aus 15,8 g Salz + 1,2 g Na) in absolutem Benzol erhält man nach 15-stündigem Rühren das Salzgemisch mit einer Ausbeute von 84%. Die Reaktionstemperatur betrug 60°C .

Durch Umkristallisieren aus Wasser läßt sich keine Trennung erzielen.

Wittig-Reaktion:

Aus 15,3 g Salzgemisch in absolutem Tetrahydrofuran wird mit 37 mMol Butyllithium die Ylidlösung hergestellt und mit der berechneten Menge Benzaldehyd (3,92 g) umgesetzt.

Nach Abziehen des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in Äther auf. Die ätherische Lösung wird eingeeengt und anschließend auf eine Säule mit neutralem Aluminiumoxid der Aktivität I aufgetragen. Man eluiert zuerst mit Benzol, bis ca. 20 ml durchgelaufen sind. In dieser Fraktion ist die Hauptmenge Styrol (aus dem Methyl-phosphoniumsalz) enthalten. Dann eluiert man mit Äther weiter und gewinnt aus dem ätherischen Eluat nach Abziehen des Lösungsmittels das gewünschte 7-Benzyliden-9-oxa-bicyclo-[3,3,1]-nonan. Zur Reinigung wurde es im Kugelrohr destilliert und ging bei ca. $50^{\circ}/0,01\text{ mm}$ über. Das Produkt wird beim Stehenlassen nach kurzer Zeit fest.

Ausbeute: 1,6 g = 34% d. Th.

Fp.: 43-45° C.

Analyse: C₁₅H₁₈O (214,15)

ber.: C 84,12% H 8,40%

gef.: C 83,94% H 8,60%

Molekulargewicht ber.: 214,15 gef.: 223,0

UV-Spektrum: $\lambda_{\max}$ = 251,5 m μ .

IR-Spektrum: C=C (Deformationsschwingung) 1644 cm⁻¹.

NMR-Spektrum: >C=CH- 3,72 τ (Singulett); >CH-O-CH< 5,9 τ
(breites Signal); Ringprotonen zwischen
7,25 τ - 8,72 τ (Multipletts); Phenylprotonen
bei 2,7 τ .

VI. Umsetzungen von Triphenylphosphin-äthylen mit ω, ω' - Dihalogenverbindungen.

18. Darstellung der 1-Methyl-cycloalkyl-triphenylphospho- niumbromide XLVIII - LI.

Das zur Umsetzung benötigte Triphenylphosphin-äthylen wurde durch 12-stündiges Erhitzen einer Suspension von Äthylphosphoniumsalz in Tetrahydrofuran mit Natriumhydrid (etwas absoluter Alkohol als Katalysator) hergestellt. 60 mMol dieser tiefroten Lösung (aus 22,3 g Salz + 1,7 g NaH) setzt man mit 30 mMol ω, ω' -Dihalogenverbindung um. Die Reaktion ist beendet, wenn die Lösung nahezu farblos geworden ist. Das entstandene Salzgemisch wurde abgesaugt und sorgfältig bei 80 - 90° C im Vakuum über Phosphor-pentoxid getrocknet. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die bisher dargestellten 1-Methyl-cycloalkyl-phosphoniumsalze sowie die bei der Umsetzung eingehaltenen Reaktionsbedingungen.

Tabelle 10: Umsetzung von Triphenylphosphin-äthylen mit ω,ω' -Bishalogenalkanen

g	Ausgangsverb.	% Ausb.an Salz- gem.XLVIII - LI	Lsgm.	Rkt.zeit in Std.	Temper. in ° C.	
6,06	Br-(CH ₂) ₃ -Br	XLVIII	89	THF	10	60
6,48	Br-(CH ₂) ₄ -Br	XLIX	91,6	THF	10	RT.
6,9	Br-(CH ₂) ₅ -Br	L	89	Benzol	6	RT.
7,32	Br-(CH ₂) ₆ -Br	LI	84,2	Benzol	12	75

Da die Löslichkeitsunterschiede zwischen den cyclischen Phosphoniumsalzen XLVIII - LI und dem als Nebenprodukt gebildeten Äthyl-triphenylphosphoniumbromid gering sind, läßt sich keine Trennung durch Umkristallisieren aus Wasser erreichen.

Für alle weiteren Umsetzungen wurden die jeweiligen Salzgemische eingesetzt.

19. Pyrolyse der 1-Methyl-cycloalkyl-triphenylphosphonium-bromide XLVIII - LI.

Die thermische Zersetzung der Salze XLVIII - LI wurde im Kugelrohr durchgeführt. Vor Beginn der Pyrolyse legt man an die Apparatur Wasserstrahlvakuum (15 mm) an, das während der Zersetzung mittels eines zwischen Woolfscher Flasche und Kugelrohr geschalteten Hahnes unterbrochen wird.

Die Pyrolysetemperatur für die einzelnen Salze ist verschieden hoch. In der letzten von drei Kugeln, die mit flüssiger Luft gekühlt wird, fängt man die Zersetzungsprodukte auf. Durch fraktionierte Destillation wird eine grobe Trennung der tertiären Bromide von den gleichzeitig gebildeten Cycloolefinen erreicht. Als Nebenprodukte konnten Triphenylphosphin und Triphenylphosphin-hydrobromid nachgewiesen werden.

Die Identifizierung der 1-Brom-1-methyl-cycloalkane geschah durch Gaschromatographie an einer 4 Meter langen, mit Emulphor O belegten Glasperlsäule. Dabei muß mit sehr hoher Empfindlichkeit gearbeitet werden, da der Flammenionisationsdetektor die Halogenverbindungen nur sehr schlecht anzeigt. Die geschätzten Korrekturfaktoren dürften in der Größenordnung um 100 liegen.

19.1. Pyrolyse des 1-Methyl-cyclobutyl-triphenylphosphonium-
bromids XLVIII.

Ansatz : 17,7 g Salzgemisch (45,2 mmol).

Pyrolysetemp.: 270° C.

Niedersiedende Fraktion: 37-44° C.

Ausbeute an Olefingemisch 250 mg = 16,2% d. Th.
Identifizierung sowie Ausbeutebestimmung der enthaltenen Isomerisierungsprodukte des 1-Methyl-cyclobuten-1 bzw. Methylen-cyclobutans konnte gaschromatographisch mit einer 6 Meter langen Chromosorb W-Säule, die mit 15% Thio-dipropionitril belegt war, durchgeführt werden. Säulentemperatur: +6,2° C. FID: Split 1 : 10. Trägergas: Stickstoff. Strömungsgeschwindigkeit: 30 ml/min. Die aus dem Gaschromatogramm gewonnenen Daten sind: Spiropentan 4,00%, Isopren 40,5% und 1-Methyl-butadien 36,3%.

Höher siedende Fraktion: 110-115° C.

Ausbeute an 1-Brom-1-methyl-cyclobutan 500 mg = 14,8% d. Th. GC: analog 19.2.

19.2. Pyrolyse des 1-Methyl-cyclopentyl-triphenylphosphonium-
bromids XLIX.

Ansatz : 17,7 g Salzgemisch (44,3 mmol).

Pyrolysetemp.: 200° C.

Niedersiedende Fraktion: 75-82° C.

Ausbeute an 1-Methyl-cyclopenten-1 450 mg

= 25% d. Th. Die Identifizierung geschah mittels der NMR-Spektroskopie, die auch den Nachweis dafür ergab, daß nur das Olefin mit endocyclischer Doppelbindung entstanden ist.

Höher siedende Fraktion: 115-125° C.

Ausbeute an 1-Brom-1-methyl-cyclopentan

800 mg = 22,5% d. Th.

GC: 4 m Glasperlsäule/10% Emulphor O.

Trägergas: N₂. Strömungsgeschwindigkeit:

30 ml/min. Säulentemperatur: 40° C.

FID: kein Split.

19.3. Pyrolyse des 1-Methyl-cyclohexyl-triphenylphosphoniumbromids L.

Ansatz : 14 g Salzgemisch (34,5 mMol)

Pyrolysetemp.: 180° C.

Ausbeute von 1-Brom-1-methyl-cyclohexan 1,87 g = 60,3% d.Th.

GC: 4 m Glasperlsäule/10% Emulphor O. Trägergas: N₂.

Strömungsgeschwindigkeit: 30 ml/min. Säulentemperatur:

50° C. FID: kein Split.

20. Pyrolyse der Phosphoniumsalze XLVIII - LI mit Natriumbenzoat.

Das zur β -Eliminierung verwendete Natriumbenzoat sollte vor der Umsetzung sorgfältig über Phosphorpentoxid im Vakuum getrocknet werden. Die Pyrolyse wird wie unter 19. beschrieben ausgeführt.

Identifizierung und Ausbeutebestimmung der im Gemisch enthaltenen Olefine mit endo- und exocyclischer Doppelbindung erfolgte mit Hilfe der Kernresonanzspektren.

20.1. Pyrolyse des 1-Methyl-cyclobutyl-triphenylphosphoniumbromids XLVIII mit Natriumbenzoat.

Ansatz : 17,5 g Salzgemisch (44,8 mMol) und 6,45 g Natriumbenzoat

Pyrolysetemp.: 270° C.

Kp. : 36-42° C.

Ausbeute : 400 mg Olefingemisch = 26,4% d. Th.

Die im Gemisch enthaltenen Isomerisierungsprodukte werden wie unter 19.1. beschrieben identifiziert und bestimmt.

Aus dem Peakflächenverhältnis ergibt sich: Spiropentan 6,75%, Isopren 50,6% und 1-Methyl-butadien 23,3%.

20.2. Pyrolyse des 1-Methyl-cyclopentyl-triphenylphosphoniumbromids XLIX mit Natriumbenzoat.

Ansatz : 22 g Salzgemisch (55 mMol) und 7,9 g Natriumbenzoat.

Pyrolysetemp.: 200° C.

Kp. : 69-72° C.

Ausbeute : 700 mg Olefingemisch = 30,8% d. Th.
Davon entfallen 12,5% auf Methylen-cyclopentan und 87,5% auf 1-Methyl-cyclopenten-1 (Die Ausbeuten wurden aus dem NMR-Spektrum errechnet).

NMR : endocyclische Doppelbindung 4,75 τ ($>C=\underline{CH_3}$).
exocyclische Doppelbindung 5,18 τ ($>C=\underline{CH_2}$).

20.3. Pyrolyse des 1-Methyl-cyclohexyl-triphenylphosphoniumbromids L mit Natriumbenzoat.

Ansatz : 20,5 g Salzgemisch (50,5 mMol) und 7,26 g Natriumbenzoat.

Pyrolysetemp.: 180° C.

Kp. : 104-109° C.
Ausbeute : 1,5 g Olefingemisch = 61,6% d. Th.
Davon entfallen 7% auf Methylen-cyclohexan
und 93% auf 1-Methyl-cyclohexen-1 (Die Aus-
beuten wurden aus dem NMR-Spektrum errechnet).
NMR : endocyclische Doppelbindung 4,65 τ ($>\text{C}=\text{CH}_3$)
exocyclische Doppelbindung 5,45 τ ($>\text{C}=\text{CH}_2$)

20.4. Pyrolyse des 1-Methyl-cycloheptyl-triphenylphospho-
niumbromids LI mit Natriumbenzoat.

Ansatz : 20,8 g Salzgemisch (49,6 mmol) und 7,15 g
Natriumbenzoat.
Pyrolysetemp.: 310° C.
Kp. : 135-140° C.
Ausbeute : 500 mg Olefingemisch = 18% d. Th.
Davon entfallen 19,5% auf Methylen-cyclo-
heptan und 49,2% auf 1-Methyl-cyclohepten-1.
Identifizierung und Ausbeutebestimmung wurden durch die
Gaschromatographie vorgenommen.
GC: 6 m Chromosorb W/15% Thio-dipropionitril. Trägergas: N₂.
Strömungsgeschwindigkeit: 30 ml/min. FID: Split 1 : 10.
Säulentemperatur: 50° C.

VII. Darstellung des Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbro-
mids LII durch Verseifung von β -Brompropyl-triphenyl-
phosphoniumbromid.

21.1. β -Brompropyl-triphenylphosphoniumbromid ¹⁰⁾ LII.

1,3-Dibrompropan (20,2 g) wird gemeinsam mit der äquiva-
lenten Menge Triphenylphosphin (26,3 g) in einen Rundkol-
ben gegeben und das Gemisch mit soviel Benzol übergossen,
daß nach Erwärmen gerade alles gelöst ist. Nach weiterem
Erhitzen unter Rückfluß fällt das Phosphoniumsalz aus.

Anschließend wird durch Absaugen von der überschüssigen Halogenverbindung befreit und auf der Fritte dreimal mit Äther gewaschen.

In wohlausgebildeten Kristallen erhält man das γ -Brompropyl-triphenylphosphoniumbromid durch Umfällen aus Chloroform/Äther oder Chloroform/Essigester.

Ausbeute: 63% d. Th.

Fp. : 210-215° C.

21.2. Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid LIII.

Zu einer Suspension von 13,9 g γ -Brompropyl-triphenylphosphoniumbromid in 30 ml Wasser läßt man im Verlaufe von einer Stunde in der Hitze die äquivalente Menge 1 n-Natronlauge (30 ml) zutropfen. Dann wird noch eine weitere Stunde am Rückfluß erhitzt.

Das Ende der Reaktion erkennt man bei der Prüfung des p_H -Wertes ($p_H = 6$). Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mehrere Male mit Chloroform ausgeschüttelt und die Chloroformphase anschließend über Natriumsulfat getrocknet.

Bei Zugabe von Äther fällt das Cyclopropyl-phosphoniumsalz LII aus, das vorsichtig bei 110° C im Vakuum über Phosphor-pentoxid getrocknet wird.

Ausbeute: 10 g = 91,8% d. Th.

Fp. : 178° C. Fp.Lit.⁶⁾: 176-177° C.

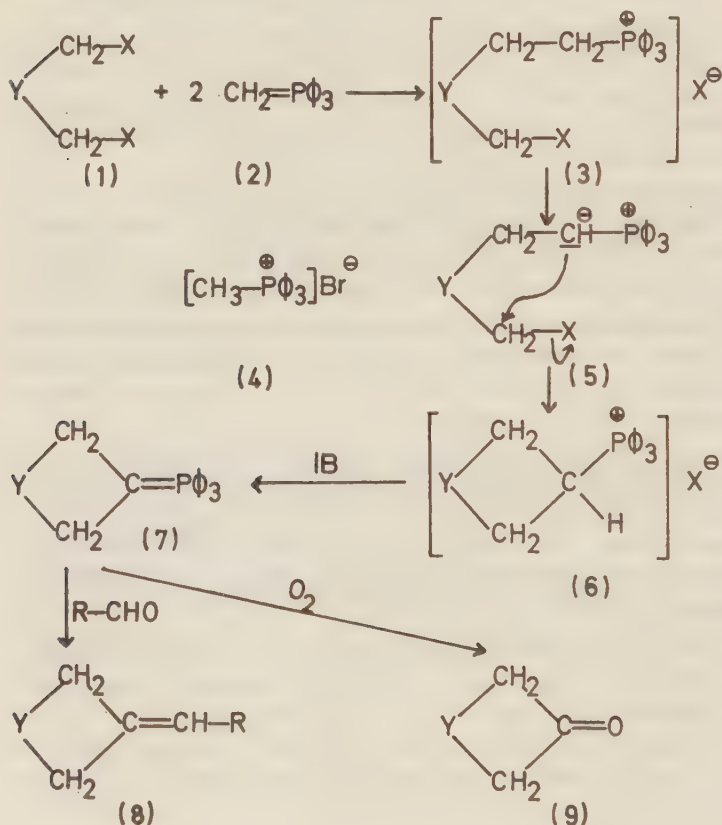
Der Mischschmelzpunkt mit der authentischen Verbindung zeigte keine Depression.

Identifiziert wurde das Phosphoniumsalz durch das NMR-Spektrum bzw. durch Verseifung zum Cyclopropyl-diphenylphosphinoxid.

Phosphinoxid - Fp.: 129-130° C. Fp.Lit.⁶⁾: 130-131° C.

E. Zusammenfassung.

Dihalogenverbindungen der Formel (1) setzen sich in siedendem Benzol oder Tetrahydrofuran mit Triphenylphosphinmethyliden (2) zu den Phosphoniumsalzen (3) um, die sofort mit einem zweiten Molekül (2) unter Umylidierung zu den Yliden (5) und Methyl-triphenylphosphoniumhalogenid (4) weiterreagieren. Die Phosphinalkylene (5) gehen durch intramolekulare C-Alkylierung in die cyclischen Phosphoniumsalze (6) über.



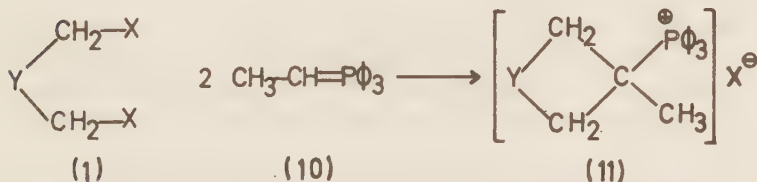
Das Salz (6) läßt sich mit Basen erneut in ein Ylid (7) überführen, das verschiedenen Umsetzungen unterworfen werden kann. So entstehen bei der Wittig-Reaktion von (7) mit Aldehyden cyclische Verbindungen mit exocyclischer Doppelbindung (8) und bei der Autoxidation cyclische Ketone (9).

Durch Variation der Ausgangsprodukte konnte eine Vielzahl cyclischer Verbindungen dargestellt werden:

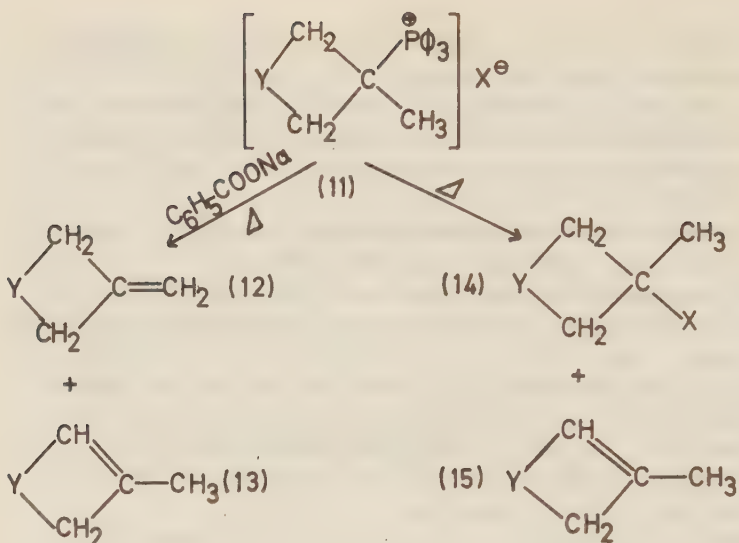
So gelangt man beim Ersetzen von Y durch O oder S zu heterocyclischen Ringsystemen. Ist die Ausgangsverbindung jedoch schon cyclischer Natur, so kann die bifunktionelle Gruppe in (1) sowohl in 1,1-Stellung als auch in cis-1,2- oder cis-1,3-Stellung am Ring stehen. Damit ist der Zugang zu spiro- bzw. bicyclischen Systemen möglich.

Eine weitere Variable ist X, die sowohl Cl, Br, J als auch der Tosylrest sein kann.

Wird als Ylidkomponente statt (2) Triphenylphosphin-äthylen (10) eingesetzt, dann führt die gleiche Ringschlußreaktion nunmehr zu 1-Methyl-cycloalkyl-triphenylphosphoniumsalzen (11), die infolge Fehlens eines α -Protons keine Ylide mehr bilden können.



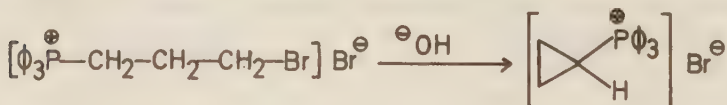
Beim trockenen Erhitzen gehen die Salze (11) in 1-Brom-1-methyl-cycloalkane (14) und 1-Methyl-cycloalkene-1 (15) über. Mit sinkender Ringgliederzahl wird durch die gesteigerte Acidität des β -Wasserstoffatoms in zunehmendem Maße Cycloolefin gebildet.



Die Pyrolyse mit Natriumbenzoat liefert unter β -Eliminierung ein Gemisch der Cycloolefine mit exo- (12) und endo-cyclischer Doppelbindung (13), wobei jedoch weitaus am leichtesten das thermodynamisch stabilere 1-Methyl-cycloalken-1 (13) entsteht.

Ein Sonderfall ist die pyrolytische Zersetzung des 1-Methyl-cyclobutyl-triphenylphosphoniumbromids, bei der nicht die Cycloolefine, sondern deren Isomerisierungsprodukte Spiropentan, Isopren und 1-Methyl-butadien gebildet werden.

Am Ende der Arbeit wird eine neue Methode zur Darstellung des Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromids beschrieben und ein Vorschlag über den Reaktionsmechanismus dieser Umsetzung gemacht.



Lebenslauf

Eckart Kranz,

geboren am 28. Juli 1940 in Dessau als Sohn des Verkaufsleiters und Prokuristen Herbert Kranz und seiner Ehefrau Margarete, geborene Pfeil.

Vom September 1946 bis Juli 1954 besuchte ich die Volksschule in Dessau, anschließend die dortige Oberschule, an der ich im Juli 1958 die Reifeprüfung ablegte. Die Ergänzungsprüfung zum Dessauer Abitur bestand ich im Oktober 1959 in Erlangen.

Im Wintersemester 1959/60 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg. Dort legte ich die Diplomchemiker-Vorprüfung (Dezember 1962) und die Diplomchemiker-Hauptprüfung (Juli 1964) ab. Unter Anleitung von Herrn Professor Dr. H.J. Bestmann führte ich vom August 1964 bis Juli 1965 die Diplomarbeit aus.

Offsetdruck - Fotodruck

Josef Hogl

8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz.) Tel. 22990

Offsetdruck - Fotodruck

- J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Telefon 22990 -